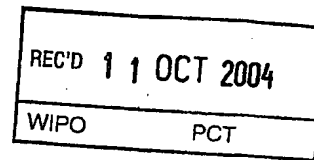
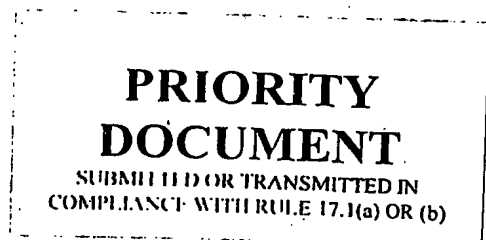


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 38 933.4
Anmeldetag: 21. August 2003
Anmelder/Inhaber: Merck Patent GmbH,
64293 Darmstadt/DE
Bezeichnung: Fluoralkylborat-Farbstoffe (FAP)
IPC: C 09 B 69/06

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



**Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
64271 Darmstadt**

FAP-Farbstoffe

FAP-Farbstoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft kationische Farbstoffe mit neuen Anionen, die zum Färben von Kunststoffen und Kunststofffasern, zur Herstellung von Flexodruckfarben, Kugelschreiberpasten, Stempelfarben und zum Färben von Leder und Papier verwendet werden.

Eine Vielzahl von Farbstoffen sind heute bekannt. Man unterscheidet nach der Herkunft zwischen natürlichen und synthetischen Farbstoffen. Bekannte synthetische Farbstoffe sind z.B. Anilinblau, Fuchsin oder Methylorange. Die Bezeichnung der Farbstoffe erfolgt (a) durch den wissenschaftlichen Namen nach rein chemischen Gesichtspunkten aufgrund der Chromophoren-Konfiguration (z.B.: Azo-, Azin-, Anthrachinon-, Acridin-, Cyanin-, Oxazin-, Polymethin-, Thiazin-, Triarylmethan-Farbstoffe; (b) nach dem Verhalten zur Faser und der anzuwendenden Färbetechnik; basische oder kationische

Farbstoffe, Beizen-, Direkt-, Dispersions-, Entwicklungs-, Küpen-, Metallkomplex-, Reaktiv-, Säure- oder Schwefel-Farbstoffe; (c) nach dem Colour Index mit seinem Ziffernsystem (C. I...) oder dem Wort/Ziffernsystem (Acid Red..); (d) durch im allgemeinen als Warenzeichen geschützte Namen (Handels-Farbstoff-Bezeichnung); z.B.: Sirius-, Anthrasol-, Erio-, Indanthren-, Remazol-, Basilen-, Levafix-, Cibacron-, Drimaren- oder Procion-Farbstoffe.

Die meisten synthetischen Farbstoffe sind aromatische bzw. heterocyclische und entweder ionische (z.B. alle wasserlöslichen Farbstoffe) oder nichtionische Verbindungen (z.B. Dispersions-Farbstoffe). Bei ionischen Farbstoffen unterscheidet man zwischen anionischen und kationischen Farbstoffen.

Kationische Farbstoffe bestehen aus organischen Kationen mit positiven Ladungen die über konjugierte Ketten delokalisiert sind und einem meist anorganischen Anion. Es sind zumeist Farbstoffe, deren Aminogruppen, die auch substituiert sein können, mit in die Resonanz einbezogen sind. Bekannte kationische Farbstoffe sind z.B. Rhodamin, Safranin oder Viktoriablau, die üblicherweise Chlorid-Ionen oder Tosylate als Gegenion

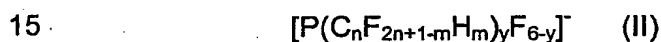
besitzen. Diese Verbindungen sind elektrochemisch nicht sehr stabil. Im Stand der Technik findet man Bemühungen, neue Anionen einzuführen, die Farbstoffe elektrochemisch stabiler machen. Die eingesetzten Anionen wie BF_4 oder PF_6 weisen jedoch andere Nachteile auf. Farbstoffe mit BF_4 -Anionen sind thermisch weniger stabil und besitzen eine schlechte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Farbstoffe mit PF_6 -Anionen weisen weder gute thermische noch gute Hydrolyse Stabilität auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Farbstoffe zur Verfügung zu stellen, die elektrochemisch stabil, thermisch stabil und Hydrolyse stabil sind, sowie eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweisen.

Gelöst wurde die Aufgabe durch kationische Farbstoffe der allgemeinen Formel:



wobei FAP^- der allgemeinen Formel



entspricht mit

n: 1-20,

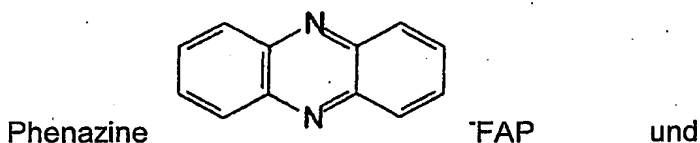
m: 0, 1, 2 oder 3 und

y: 1, 2, 3 oder 4 und

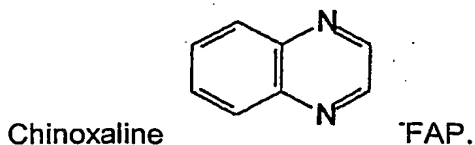
CAT^+ ein Kation ist, aus der Gruppe der Xanthen-, Azin-, Oxazin-, Thiazin-, Methin-, Cyanin-, Styryl-, Acridin-, Iso-Chinolin-, Diazen-, Diazonium-, Tetrazolium-, Pyrylium-, Thiopyrylium-, Di- und Triarylmethan-Farbstoffe.

Besonders bevorzugte Verbindungen aus der Gruppe der Azine sind die

25

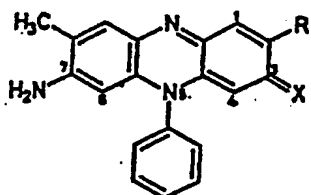


30

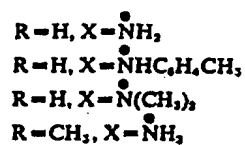


Aus der Gruppe der Phenazine sind wiederum Safranine, Induline und Nigrosine bevorzugt, wie z.B.:

5

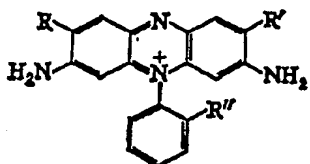


10

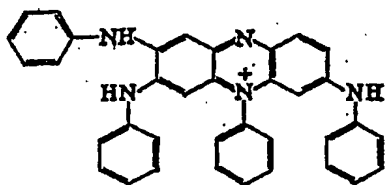


FAP

15



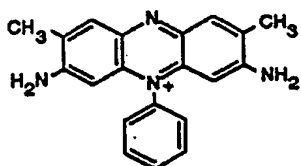
20 $R, R', R'' = \text{Alkyl und/oder H}$ FAP



25 FAP z.B.:

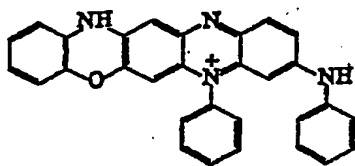
$PF_3(C_2F_5)_3, PF_3(C_4F_9)_3, PF_3(C_3F_7)_3, PF_4(C_2F_5)_2$

30



FAP z.B.:

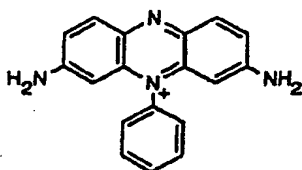
$\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$



5

FAP z.B.:

$\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

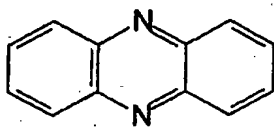


10

Besonders bevorzugte Verbindungen aus der Gruppe der Azine sind die

15

Phenazine

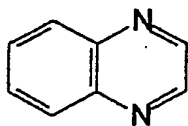


FAP

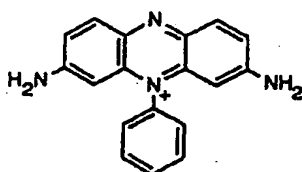
und

20

Chinoxaline



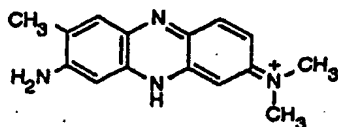
FAP.



FAP z.B.:

25

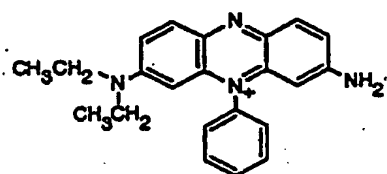
$\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$



FAP z.B.:

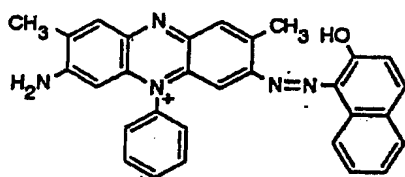
30

$\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$



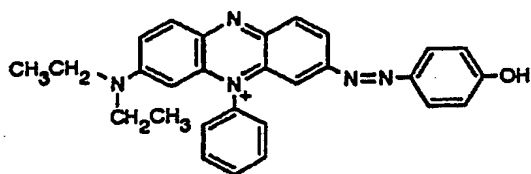
FAP z.B.:

5

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$


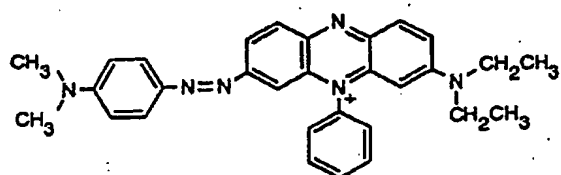
FAP z.B.:

10

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$


FAP z.B.:

15

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$


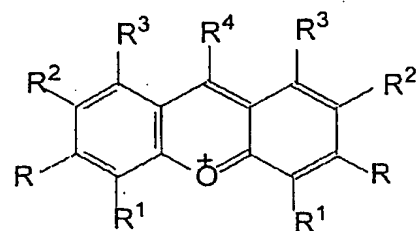
FAP z.B.:

20

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

Besonders bevorzugte Verbindungen aus der Gruppe der Xanthene

25



FAP

30

mit

R = H und/oder Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteryl, OH, OAlkyl, OC(O)Alkyl, NH₂, NH-Alkyl, NH-Aryl, NH-Heteryl, N(Alkyl)₂, Cl, Br

R¹ = H und/oder Alkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, OH, OAlkyl, OC(O)Alkyl, Cl, Br, I

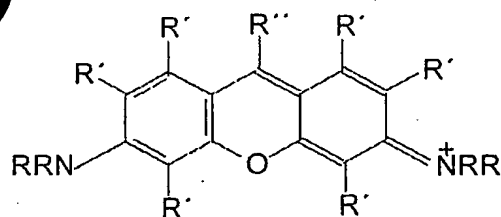
R² = H und/oder Alkyl, Aryl, OH, OAlkyl, OC(O)Alkyl, OC(O)Aryl, CN, NO₂, Cl, Br, I

5 R³ = H und/oder Alkyl, Alkenyl, Aryl, OH, OAlkyl, Cl, Br, I

R⁴ = H und/oder Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteryl, Alkyl-Aryl, CH₂C(O)H, C(O)OH, C(O)OAlkyl, C(O)OCyclo-Alkyl, C(O)OAryl, C(O)OHeteryl, Aryl-C(O)OH, Aryl-C(O)OAlkyl, Aryl-CH₂C(O)OAlkyl, OAlkyl, Cl, Br, I

Nebenstehende R, R¹, R², R³, R⁴ könnten miteinander mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

10 Aus der Gruppe der Xantheme besonders bevorzugt sind



FAP

mit

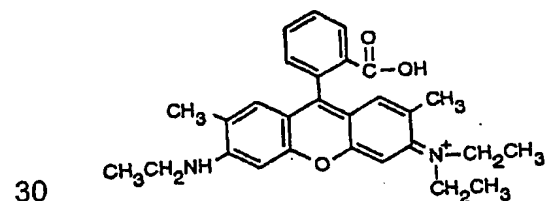
R = H und/oder Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkyl-C(O)OH

20 R' = H und/oder Alkyl, Alkenyl, Aryl, Aryl-C(O)OR, NH₂, NH-Alkyl, NH-Aryl, NH-Heteryl, N(Alkyl)₂

R'' = H und/oder Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteryl, Alkyl-C(O)OR, Aryl-C(O)OR, CN, Fluorinated Alkyl, Fluorinated Alkyl-C(O)OR

Nebenstehende R, R', R'' könnten miteinander mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

25 wie z.B.:

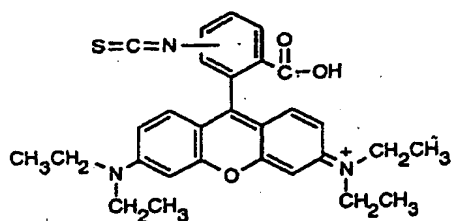


30

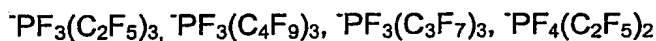
FAP z.B.:

PF₃(C₂F₅)₃, PF₃(C₄F₉)₃, PF₃(C₃F₇)₃, PF₄(C₂F₅)₂

5

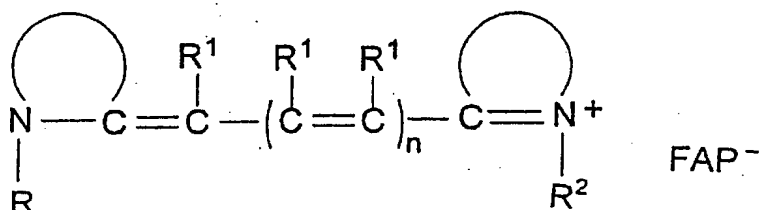


FAP z.B.:



Besonders bevorzugt sind auch die Cyaninfarbstoffe

10

FAP⁻

15

wobei

$$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$$

R und R² = substituierte und/oder unsubstituierte Alkyl und/oder Alkenyl,
Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl, Heteryl, Heterocyclen;

20

und

R¹ = H und/oder Alkyl, Fluoralkyl, Chloralkyl, Alkenyl, Cycloalkyl,

Cycloalkenyl, Aryl, Heteryl, O-Alkyl, O-Aryl, S-Alkyl, S-Aryl, NH-Alkyl,

N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, CN, N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHC(O)Alkyl,
NHC(O)Aryl, Halogen

25

R, R¹, R² könnten miteinander mittels Einfach- oder Doppelbindungen
verbunden sein.

Die Ringe stehen für Pyridin, Chinolin-, Thiazol-, Pyrrol-, Imidazol- oder

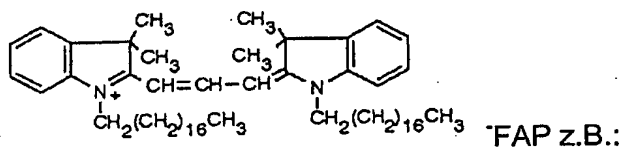
30

Oxazol-Systeme, vor allem wenn diese kondensiert sind. Der Ringschluss
kann nicht nur zwischen Stickstoff und dem nebenstehenden Kohlenstoff
bestehen, sondern auch zwischen Stickstoff und den in der Kette folgenden

Kohlenstoff-Atomen oder den R¹-Resten, wenn diese Kohlenstoff enthalten, oder zwischen Kohlenstoff-Atomen mit Bildung von aromatischen Systemen.

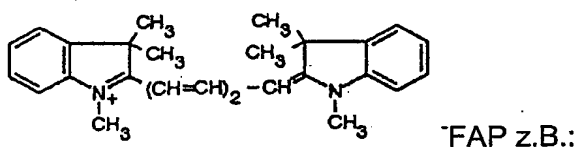
Aus der Gruppe der Cyaninfarbstoffe sind besonders bevorzugt:

5.



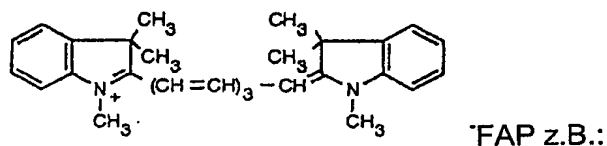
$\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

10



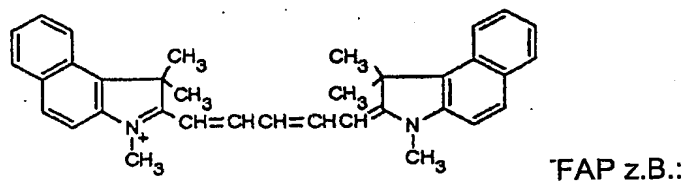
15

$\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$



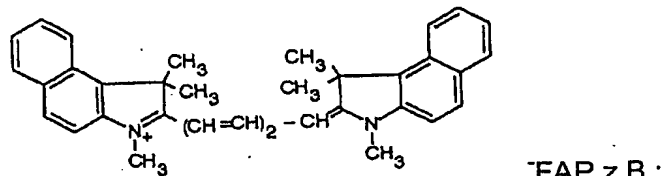
20

$\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$



25

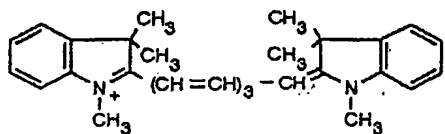
$\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$



30

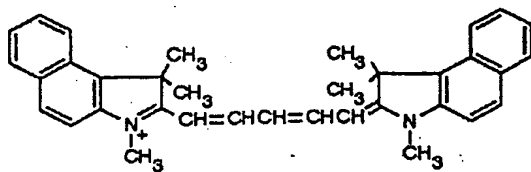
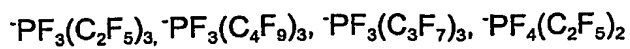
$\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

- 9 -



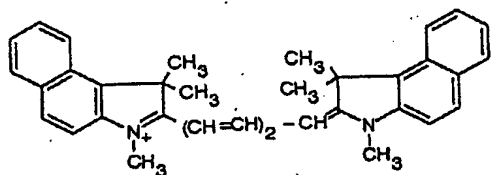
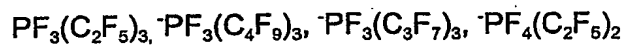
FAP z.B.:

5



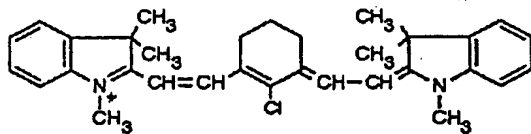
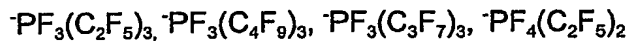
FAP z.B.:

10



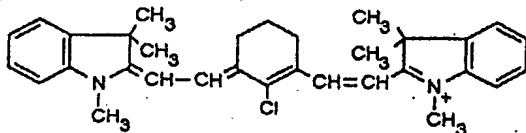
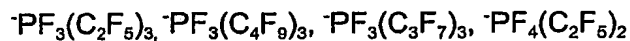
FAP z.B.:

15



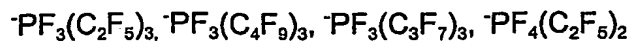
FAP z.B.:

20



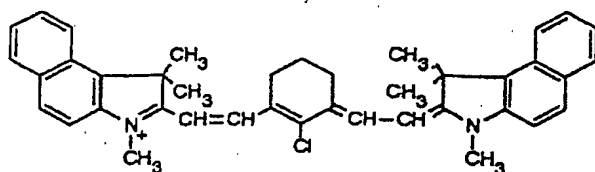
FAP z.B.:

25



30

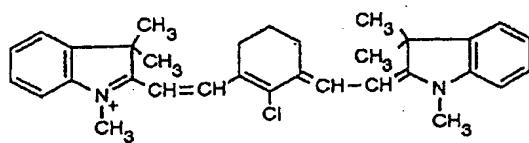
5



FAP z.B.:

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

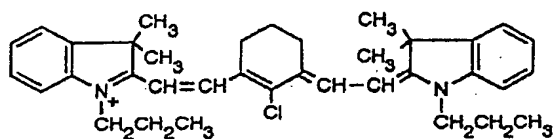
10



FAP z.B.:

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

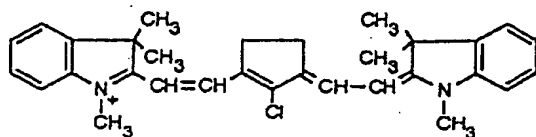
15



FAP z.B.:

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

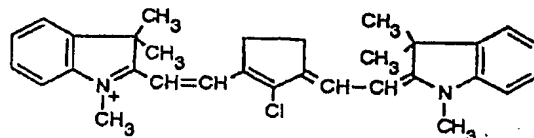
20



FAP z.B.:

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

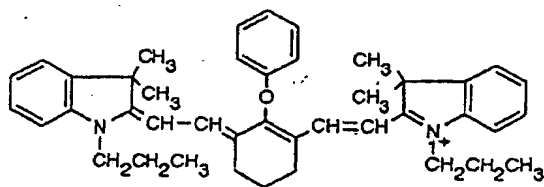
25



FAP z.B.:

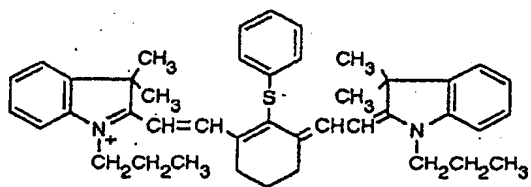
 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

30



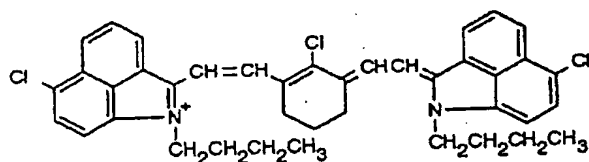
FAP z.B.:

5

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$


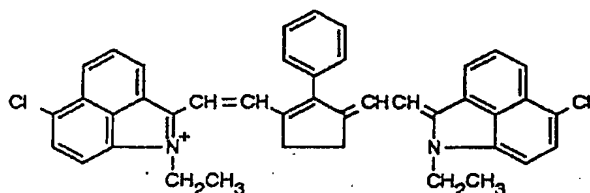
FAP z.B.:

10

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$


FAP z.B.:

15

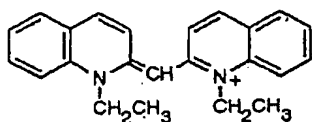
 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$


FAP z.B.:

20

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

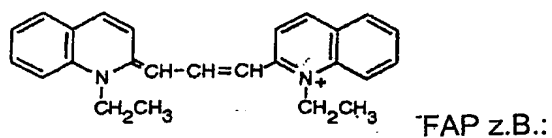
25



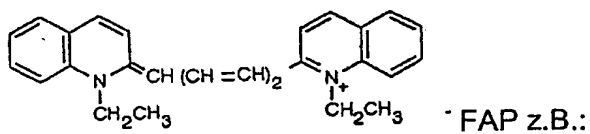
FAP z.B.:

30

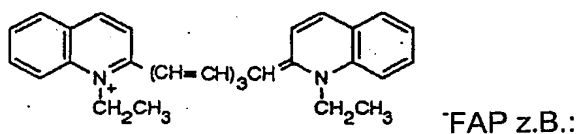
 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$



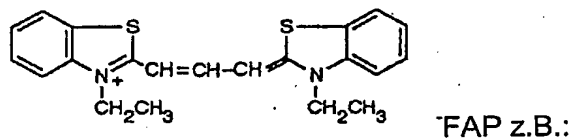
5 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$



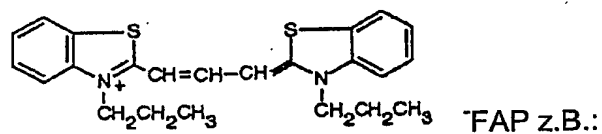
10 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$



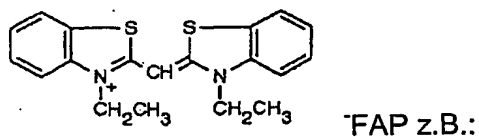
15 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$



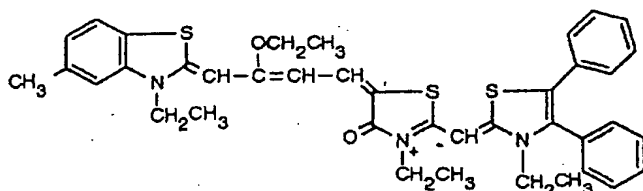
20 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$



25 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

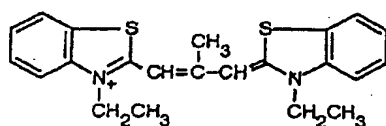
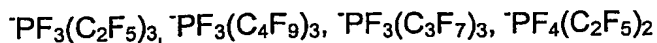


30 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$



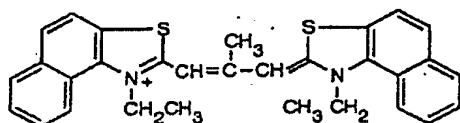
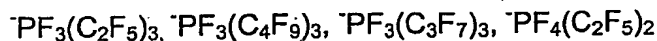
FAP z.B.:

5



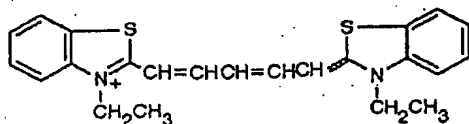
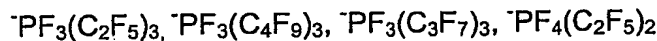
FAP z.B.:

10



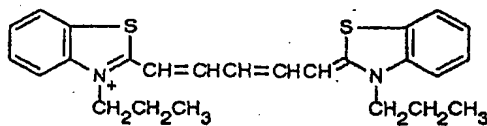
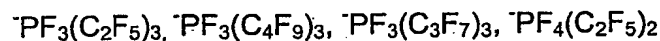
FAP z.B.:

15



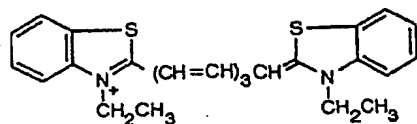
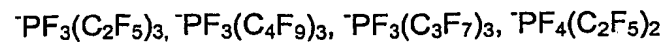
FAP z.B.:

20



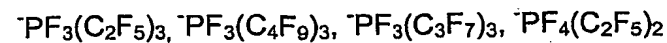
FAP z.B.:

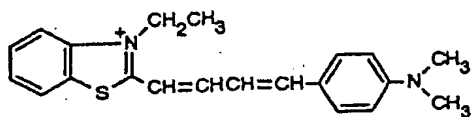
25



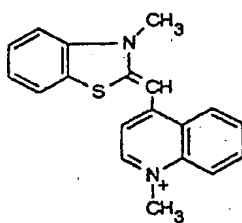
FAP z.B.:

30

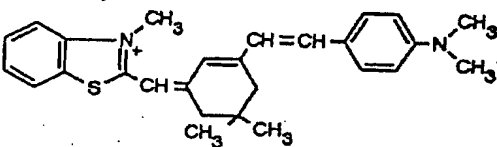




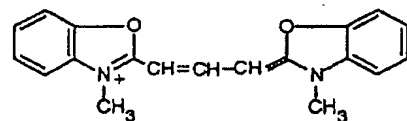
FAP z.B.:

5 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 

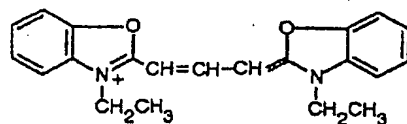
FAP z.B.:

10 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 

FAP z.B.:

15 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 

FAP z.B.:

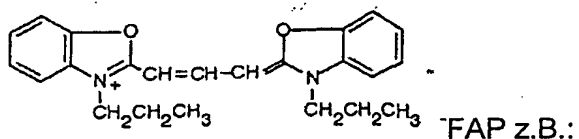
20 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 

FAP z.B.:

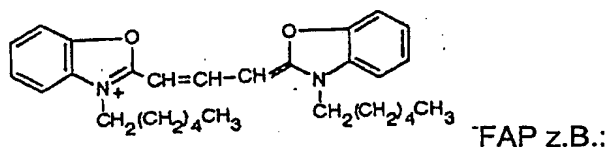
25 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

30

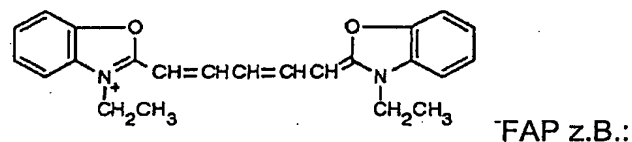
5


 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

10


 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

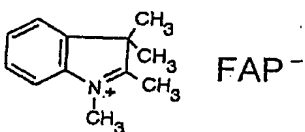
15


 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

Besondere Bedeutung haben die Ausgangsstoffe für die Herstellung der Carbocyanin Farbstoffe z.B.:

20

1,2,3,3-Tetramethylindolium-Fluoralkylphosphat



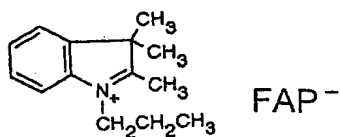
z.B.:

25

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

1-Propyl-2,3,3-trimethylindolium-Fluoralkylphosphat

30

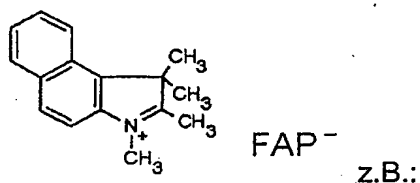


z.B.:

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

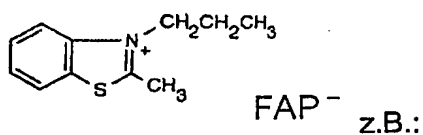
1,2,3,3-Tetramethyl-4,5-benzindolium-Fluoralkylphosphat

5


 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

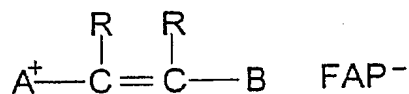
2-Methyl-3-propylbenzothiazolium-Fluoralkylphosphat

10


 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

15

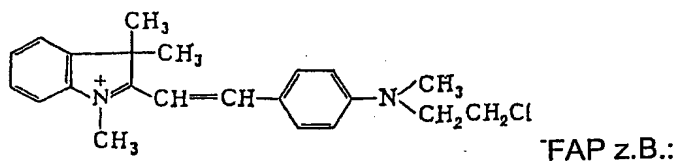
Besonders bevorzugt sind Styryl-Farbstoffe



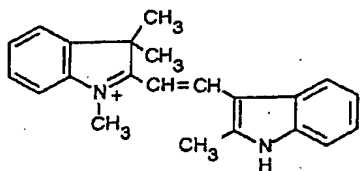
20

wobei A⁺ ein positiv geladener heterocyclisch Rest ist und B ist ein aliphatischer oder cyclischer Rest, mit jeweils einer oder mehreren Doppelbindungen, wie z.B.:

25

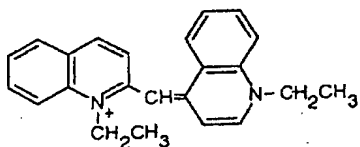

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

30



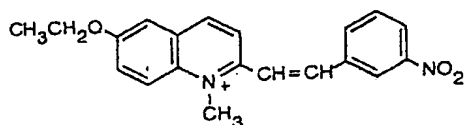
FAP z.B.:

5

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$


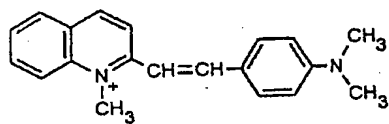
FAP z.B.:

10

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$


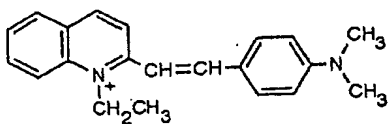
FAP z.B.:

15

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$


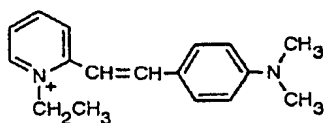
FAP z.B.:

20

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$


FAP z.B.:

25

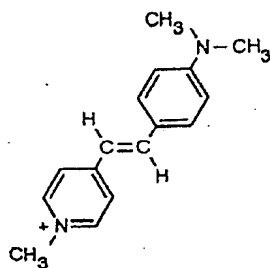
 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$


FAP z.B.:

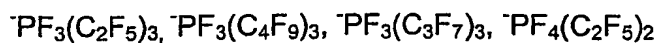
30

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

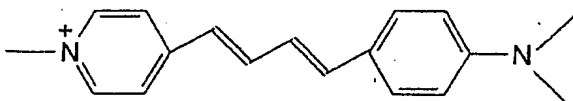
5



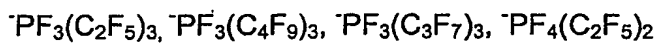
FAP z.B.:



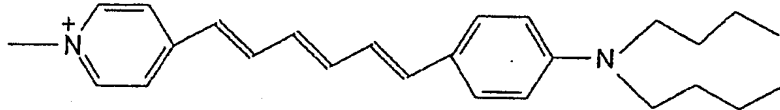
10



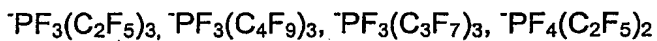
FAP z.B.:



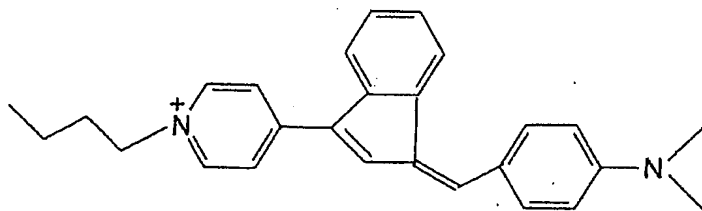
15



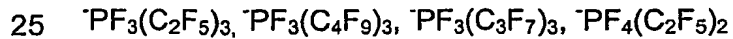
FAP z.B.:



20

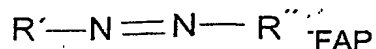


FAP z.B.:



30

Besonders bevorzugt sind Azofarbstoffe



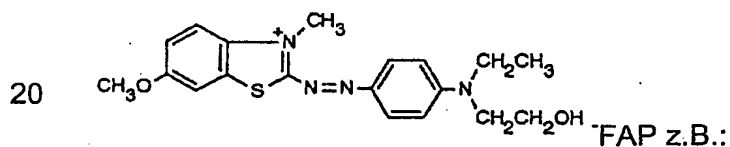
wobei R' und R'' aromatische Kerne sind und im Fall von kationischen Azofarbstoffen, einer von beidem positiv geladen ist.

Enthält das Farbstoffmolekül 2 Azogruppen, so entsteht ein Bisazofarbstoff, bei 3 Azogruppen ein Triazofarbstoff usw.

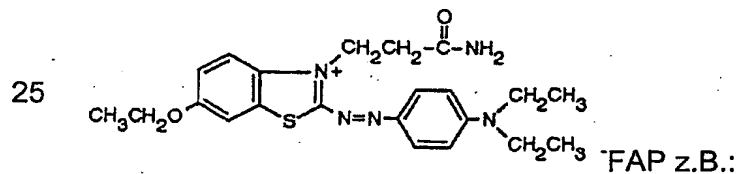
Der aromatische Kern besteht dabei nicht nur aus Benzolderivaten, sondern auch aus Naphthalin-, Anthracen- sowie heterocyclischen Derivaten. Die Vielzahl der Azofarbstoffe sind auf die Einführung von OR, C(O)OH, NH(Alkyl), N(Alkyl)₂, NHC(O)Alkyl, NHC(O)Aryl, NHSO₂Alkyl, NHSO₂Aryl, N(Alkyl)SO₂Aryl, NO₂, Alkyl-, Aryl- und Heterocyclicgruppen, Halogenen und anderen Substituenten in die Arylazokerne zurückzuführen.

Die Darstellung der meisten Azofarbstoffe erfolgt durch Umsetzung einer Diazoniumverbindung mit Anilin, Phenol, Anisol und deren Derivaten.

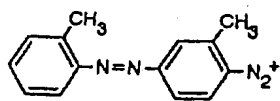
Aus der Gruppe der Azofarbstoffe sind besonders bevorzugt:



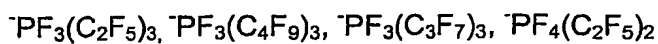
$PF_3(C_2F_5)_3$, $PF_3(C_4F_9)_3$, $PF_3(C_3F_7)_3$, $PF_4(C_2F_5)_2$



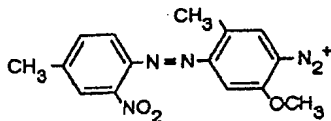
$PF_3(C_2F_5)_3$, $PF_3(C_4F_9)_3$, $PF_3(C_3F_7)_3$, $PF_4(C_2F_5)_2$



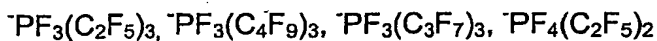
FAP z.B.:



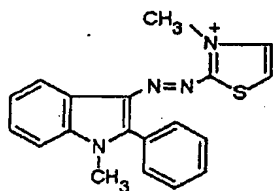
5



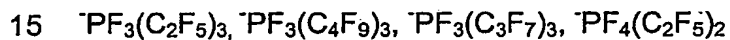
FAP z.B.:



10

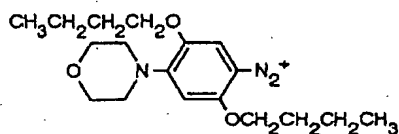


FAP z.B.:

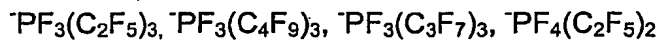
R, R¹ und R² mittels Einfach- oder Doppelbindung verbunden sein können,

wie z.B.:

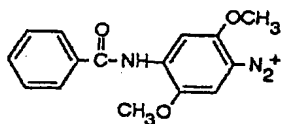
20



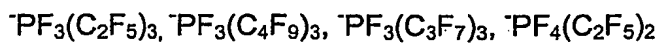
FAP z.B.:



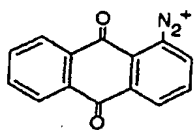
25



FAP z.B.:

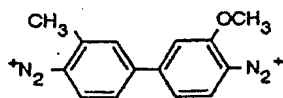


30



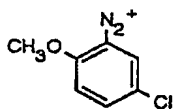
FAP z.B.:

5 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$



FAP z.B.:

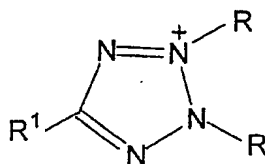
10 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$



FAP z.B.:

15 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

Besonders bevorzugt sind Tetrazolium-Salze

FAP⁻

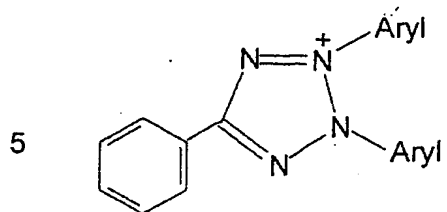
mit

R = Aryl und/oder Heteroaryl

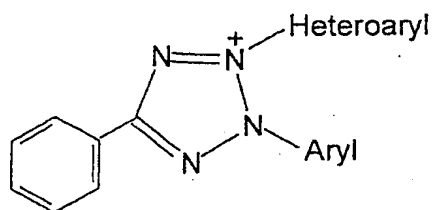
25 R¹ = H oder Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteryl, Alkyl-Aryl, Alkenyl, Cycloalkenyl, OH, SH, OAlkyl, SAlkyl, SS-Heteryl, SO₂Alkyl, SO₂Aryl, C(O)OH, C(O)OAlk, C(O)OAryl, C(O)Aryl, C(O)Alkyl, C(O)Heteryl, C(O)NHAlkyl, C(O)NHAryl, C(O)N(Alkyl,Aryl), C(O)N(Alkyl)₂, NH₂, NHAlkyl, N(Alkyl)₂, NHAryl, N=NOH, N=NOAlkyl, N=N-Aryl, NHC(O)Alkyl, NHC(O)Aryl, NHSO₂Alkyl, NHSO₂Aryl, P(Ph)₃, CN, F, Cl, Br

30 Nebenstehende R, R¹ könnten miteinander mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

wie z.B.:



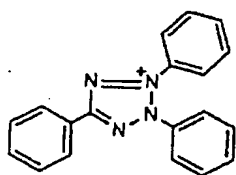
FAP und



FAP

insbesondere

10

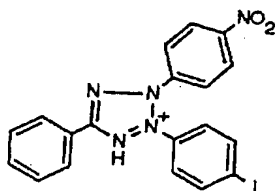


FAP z.B.:

15

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

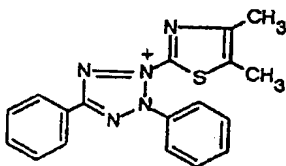
20



FAP z.B.:

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

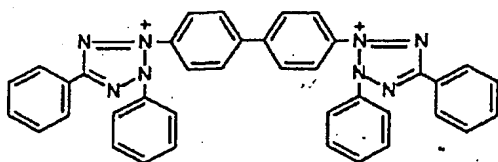
25



FAP z.B.:

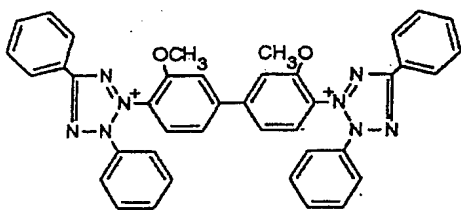
 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

30



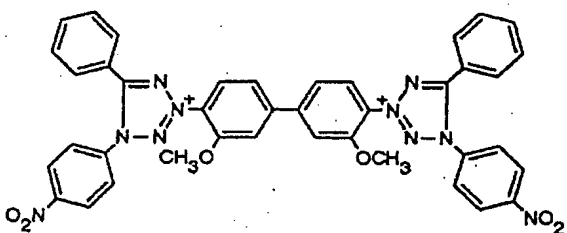
FAP z.B.:

5 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$



FAP z.B.:

10 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

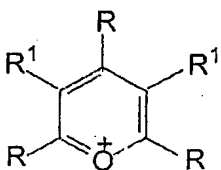


FAP z.B.:

15 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

20

Besonders bevorzugt sind Pyrilium-Salze

FAP⁻

mit

30

R = H und/oder Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteryl, OH, OAlkyl, NH₂, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, C(O)OH, C(O)OAlk, Cl, Br

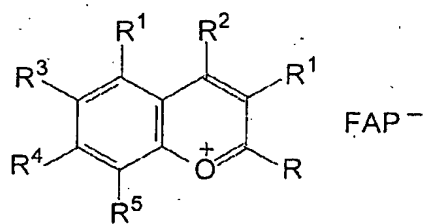
R¹ = H und/oder Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, Heteryl, Alkenyl, OH, OAlkyl, C(O)OAlk, C(O)OAryl, OC(O)Alkyl, OC(O)Aryl, C(O)H, C(O)NH₂, C(O)NHAalkyl, C(O)NHAryl, C(O)Aryl, C(O)Alkyl, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, NHC(O)Alkyl, NHC(O)CF₃, NHC(O)Aryl, NHC(O)OAlkyl, NO₂, Cl, Br

5

Nebenstehende R, R¹ könnten miteinander mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

wie die Benzopyryliumsalze

10



mit

15

R = H und Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteryl, OH, OAlkyl, NH₂, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, C(O)OH, C(O)OAlk, Cl, Br

R¹ = H und/oder Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteryl, OH, OAlkyl, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, NHC(O)Alkyl, NHC(O)Aryl, NHC(O)OAlkyl, Cl, Br

R² = H oder Alkyl, CH₂Cl, Aryl, Alkyl-Aryl, Heteryl, Cycloalkyl, Fluoralkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Alkynyl, OH, OAlkyl, SAlkyl, C(O)OAlk, C(O)OAryl, C(O)H, C(O)Aryl, C(O)Alkyl, C(O)Alkenyl, NH₂, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, NHAryl, Cl, Br

20

R³ = H oder Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkenyl, OH, OAlkyl, C(O)Alkyl, C(O)Alkenyl, CN, C(O)Aryl, OC(O)Alkyl, OC(O)Aryl, NHC(O)Alkyl, NHC(O)CF₃, NO₂, F, Cl, Br, I

R⁴ = H oder Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkenyl, Aryl, OH, OAlkyl, NH₂, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, NHAryl, OC(O)Alkyl, OC(O)Aryl, CN, NO₂, Cl, Br, I

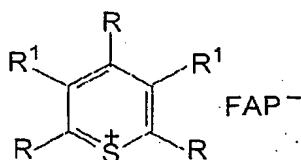
R⁵ = H oder Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, NHC(O)Alkyl, NHC(O)CF₃, OH, OAlkyl, CN, NO₂, Cl, Br,

25

Nebenstehende R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ könnten miteinander mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

oder die Thiopyryliumsalze

30



mit

R = H und/oder Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, Alkenyl, Alkynyl, Heteryl, OH, OAlkyl, SAlkyl, SeAlkyl, NH₂, NHAalkyl, NHArlyl, N(Alkyl)₂, N(Alkyl, Aryl), N(Aryl)₂, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, C(O)OH, C(O)OAlk, C(O)NH₂, C(O)NHAalkyl, C(O)N(Alkyl)₂, CN, Cl, Br, I

5

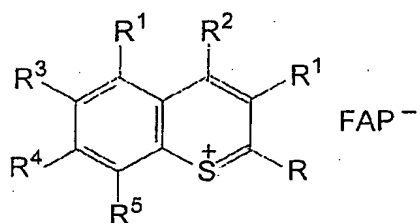
R¹ = H und/oder Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, Heteryl, Alkenyl, OH, OAlkyl, SAlkyl, C(O)OH, C(O)OAlk, C(O)OAryl, OC(O)Alkyl, OC(O)Aryl, C(O)NH₂, C(O)NHAalkyl, C(O)NHArlyl, C(S)Alkyl, C(O)Aryl, C(O)Alkyl, NH₂, NHAalkyl, NHArlyl, N(Alkyl)₂, CN, Cl, Br, I

Nebenstehende R, R¹ könnten miteinander mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

10

oder die Benzothiopyryliumsalze

15



mit

R = H und Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkenyl, OAlkyl, SAlkyl, NH₂, NHAalkyl, NHHeteryl, N(Alkyl)₂, C(O)OAlk, Cl, Br, I

20

R¹ = H und/oder Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, OH, OAlkyl, SAlkyl, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, Cl, Br

R² = H oder Alkyl, CH₂Cl, Aryl, Alkyl-Aryl, Alkenyl, Heteryl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, OH, OAlkyl, SAlkyl, C(O)OH, C(O)OAlk, C(O)OAryl, OC(O)Alkyl, NH₂, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, NHArlyl, CN, F, Cl, Br

R³ = H oder Alkyl, Cycloalkyl, OH, OAlkyl, CN, NO₂, F, Cl, Br, I

25

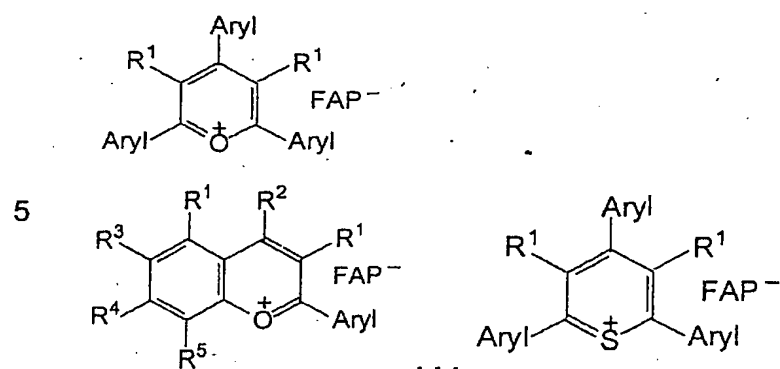
R⁴ = H oder Alkyl, Cycloalkyl, OAlkyl, NH₂, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, CN, F, Cl, Br, I

R⁵ = H oder Alkyl, Cycloalkyl, OH, OAlkyl, CN, F, Cl, Br,

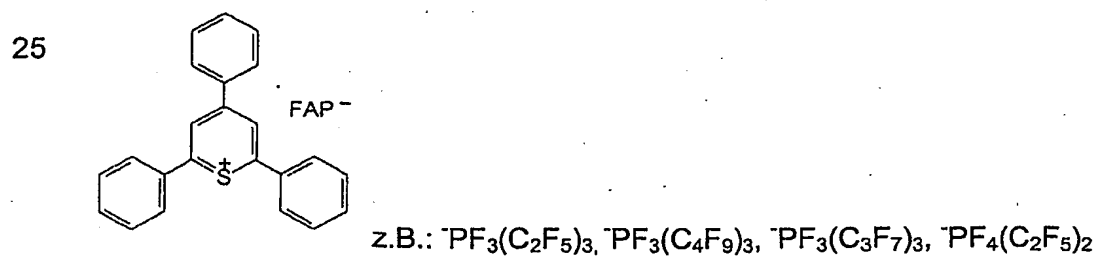
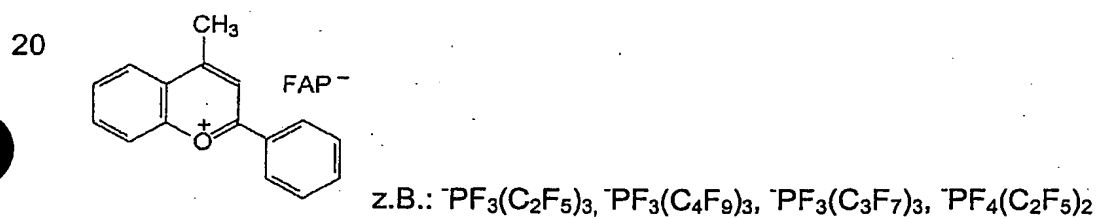
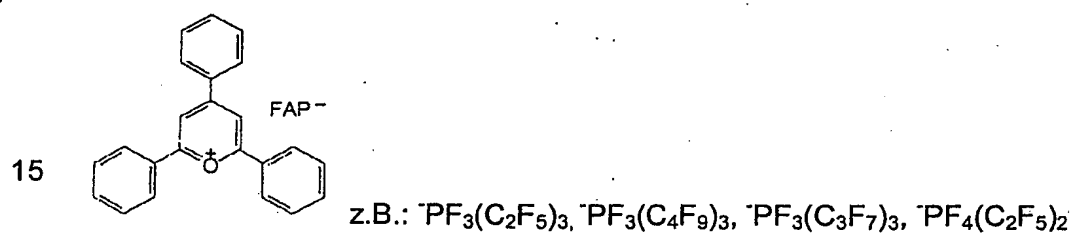
Nebenstehende R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ könnten miteinander mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

30

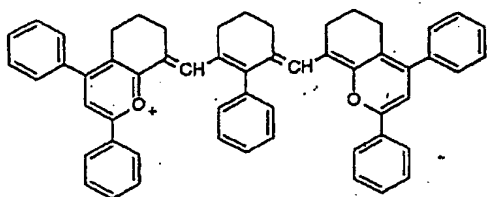
insbesondere



wobei R^1 - R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben
wie z.B.:

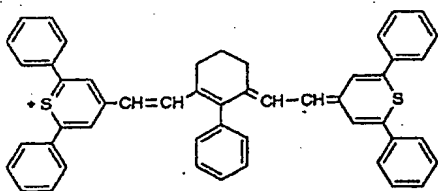


30



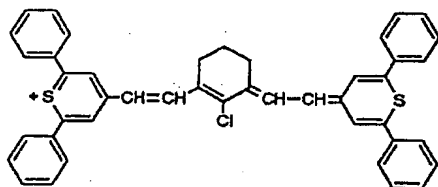
FAP z.B.:

5

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 

FAP z.B.:

10

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 

FAP z.B.:

15

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

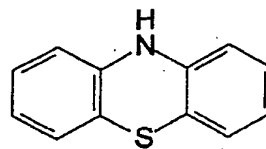
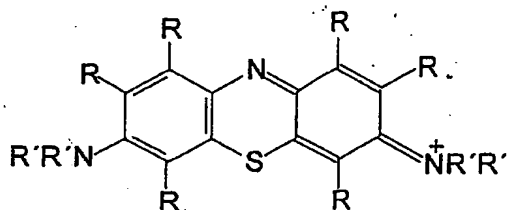
20

25

30

Besonders bevorzugt sind Thiazin-Farbstoffe

5



R = Alkyl und/oder H, O-Alkyl, NO₂

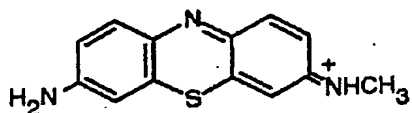
R' = Alkyl und/oder H, Alkyl-OH, Alkyl-Cl,
Alkyl-Br, Alkyl-C(O)OH, C(O)Alkyl,
C(O)OH, C(O)OAlkyl

10

mit FAP als Gegenion

wie z.B.:

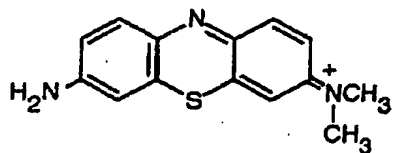
15



FAP z.B.:

PF₃(C₂F₅)₃, PF₃(C₄F₉)₃, PF₃(C₃F₇)₃, PF₄(C₂F₅)₂

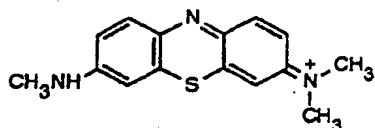
20



FAP z.B.:

PF₃(C₂F₅)₃, PF₃(C₄F₉)₃, PF₃(C₃F₇)₃, PF₄(C₂F₅)₂

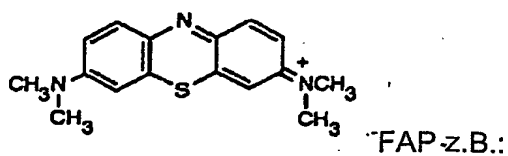
25



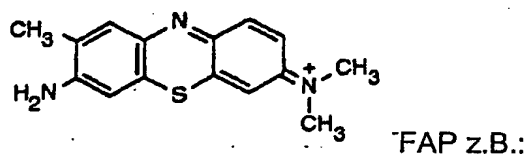
FAP z.B.:

PF₃(C₂F₅)₃, PF₃(C₄F₉)₃, PF₃(C₃F₇)₃, PF₄(C₂F₅)₂

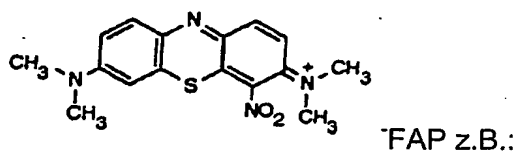
30



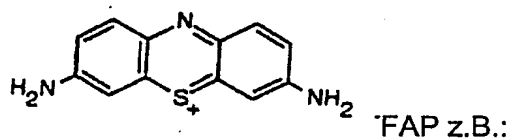
- 5 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$



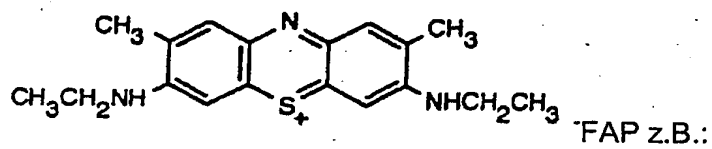
- 10 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$



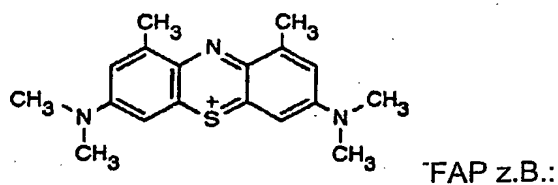
- 15 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$



- 20 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$



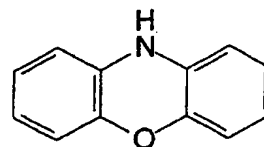
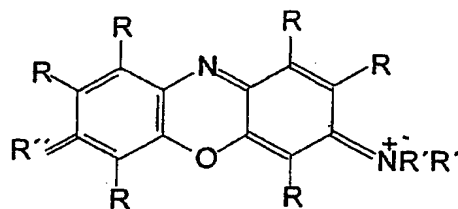
- 25 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$



- 30 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

Besonders bevorzugt sind Oxazin-Farbstoffe

5



R = Alkyl und/oder H, Alkenyl, OH, OAlkyl, C(O)OH, C(O)OAlkyl, C(O)NH₂, C(O)NHAalkyl, C(O)N(Alkyl)₂, NH₂, NHAalkyl, N(Alkyl)₂

R' = Alkyl und/oder H, Alkyl-C(O)NH₂, Alkyl-C(O)NHAalkyl, Alkyl-C(O)N(Alkyl)₂, Alkyl-C(O)OH, Alkyl-C(O)OHeteryl

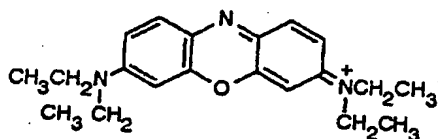
10

R'' = Alkyl und/oder H, NH₂, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, NHAryl, NH-Heteryl, SAryl, S(O)₂Aryl, SC(O)Alkyl, SC(N)NH₂, Alkyl-C(O)NH₂, Alkyl-C(O)NHAalkyl, Alkyl-C(O)N(Alkyl)₂, Alkyl-C(O)OH, Alkyl-C(O)OHeteryl

mit FAP als Gegenion

wie z.B.:

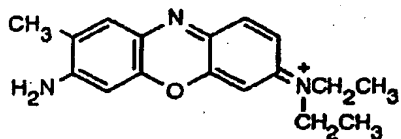
15



FAP z.B.:

20

PF₃(C₂F₅)₃, PF₃(C₄F₉)₃, PF₃(C₃F₇)₃, PF₄(C₂F₅)₂

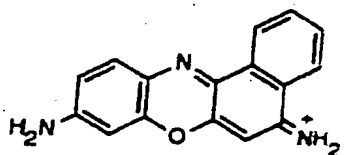


FAP z.B.:

25

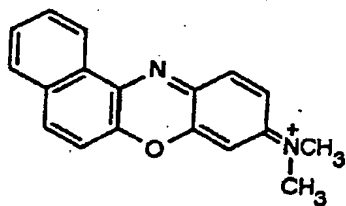
PF₃(C₂F₅)₃, PF₃(C₄F₉)₃, PF₃(C₃F₇)₃, PF₄(C₂F₅)₂

30



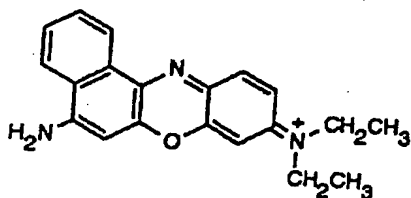
FAP z.B.:

5

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$


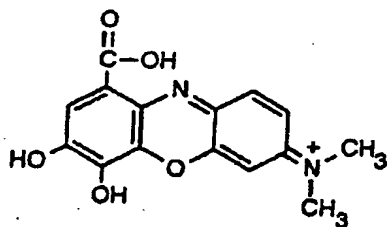
FAP z.B.:

10

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$


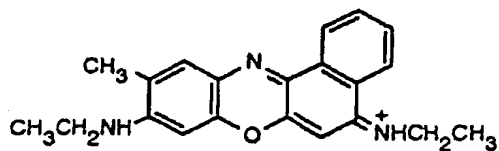
FAP z.B.:

15

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$


FAP z.B.:

20

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$


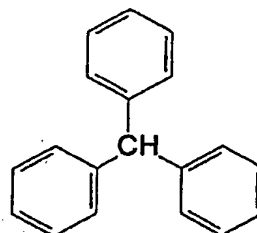
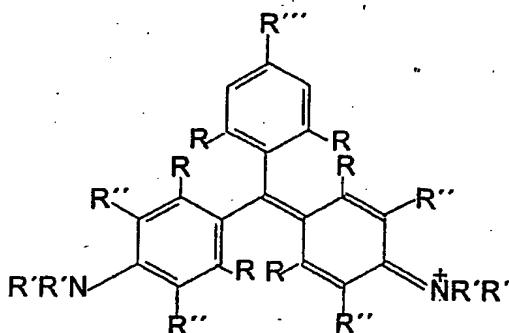
FAP z.B.:

30

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

Besonders bevorzugt sind auch Triarylmethanfarbstoffe

5



10

R = H und/oder Alkyl, Fluorinated Alkyl, C(O)OH, Cl, F

R' = H und/oder Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl, Alkyl-OH, C(O)Alkyl

R'' = H und/oder Alkyl, Aryl, NH₂, NHAalkyl, NHAryl, N(Alkyl)₂, N(Alkyl)Aryl, OH, OAlkyl, Fluorinated Alkyl, C(O)OH, C(O)OAlkyl, SO₂Alkyl, CN, NO₂, F, Cl, Br, I

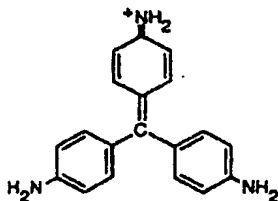
15

R''' = H und/oder Alkyl, Aryl, Heteryl, Fluorinated Alkyl, NH₂, NHAalkyl, NHAryl, N(Alkyl)₂, N(Alkyl)Aryl, OR, C(O)OR, C(O)O-Heteryl, C(O)NHAalkyl, SO₂R, SO₂OR, N(CF₃)₂, CN, NO₂, F, Cl, Br, I, N₃, NCS

mit FAP als Gegenion

wie z.B.:

20

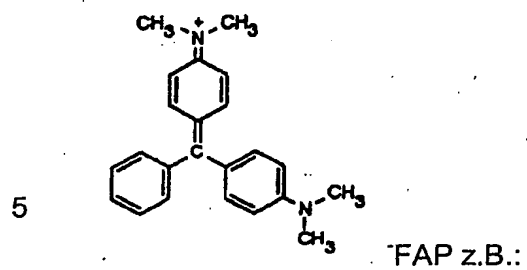


FAP z.B.:

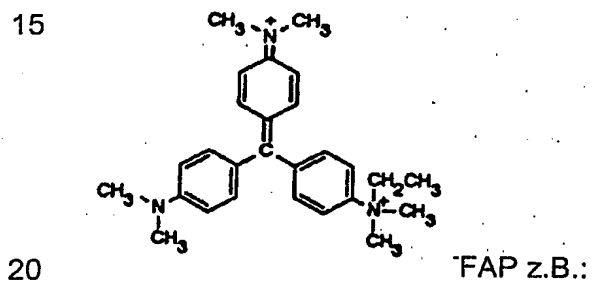
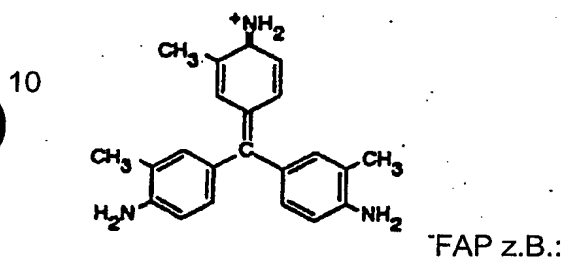
25

PF₃(C₂F₅)₃, PF₃(C₄F₉)₃, PF₃(C₃F₇)₃, PF₄(C₂F₅)₂

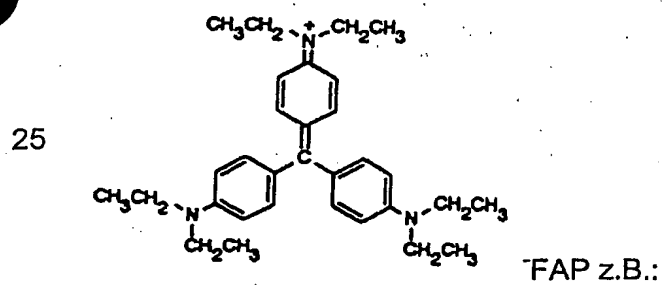
30



$\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

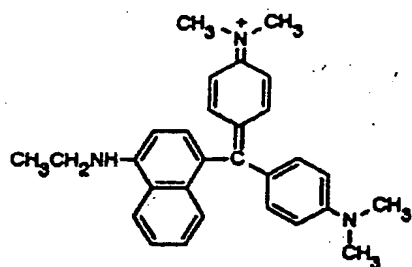


$\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$



$\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

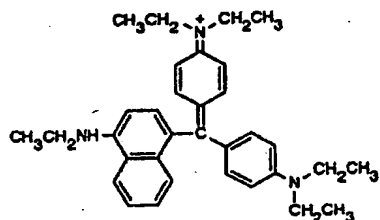
5



FAP z.B.:

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

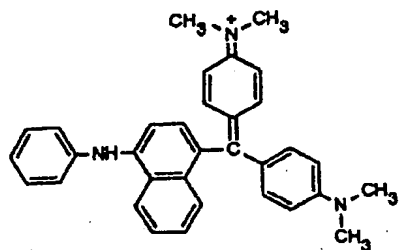
10



FAP z.B.:

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

20

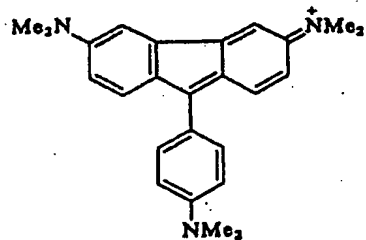


FAP z.B.:

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

Aus der Gruppe der Triarylmethane sind besonders bevorzugt die Verbindungen

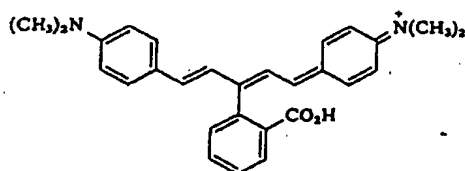
25



30

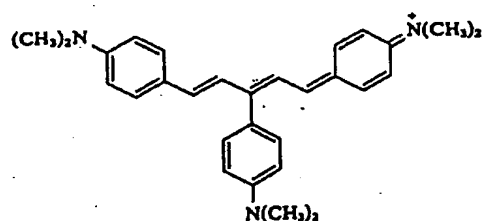
FAP

wie z.B.:



FAP z.B.:

5

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$


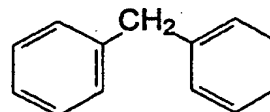
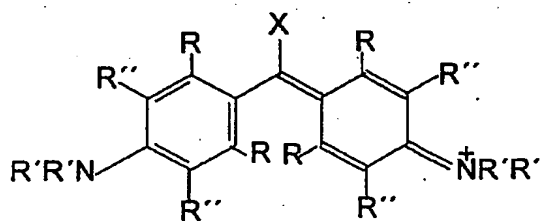
FAP z.B.:

10

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

Besonders bevorzugt sind auch Diarylmethanfarbstoffe

15



20

R = H und/oder Alkyl, Fluorinated Alkyl, C(O)OH

R' = H und/oder Alkyl, Aryl, Alkyl-OH, Alkyl-Aryl

R'' = H und/oder Alkyl, Aryl, NRR, OH, Fluorinated Alkyl, C(O)OH, CN, F, Cl, Br, I

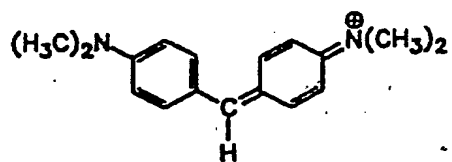
X = H oder Alkyl, Alkenyl, Heteryl, Fluorinated Alkyl, SAlkyl, OH, OAlkyl, CN, F, Cl, Br

25

mit FAP als Gegenion

wie z.B.:

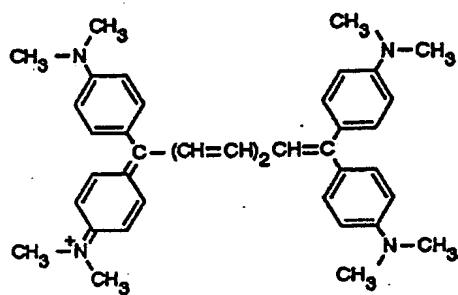
30



FAP z.B.:

5 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

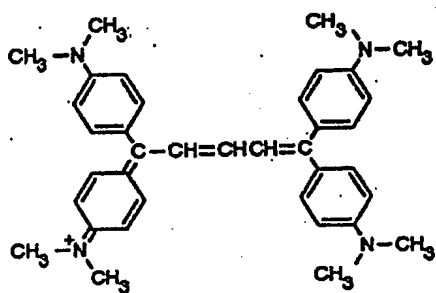
10



FAP z.B.:

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

15



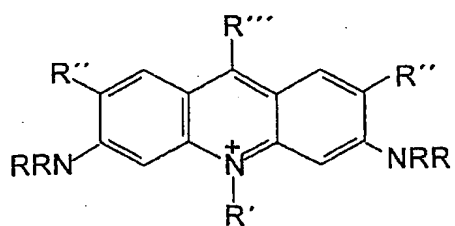
20

FAP z.B.:

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

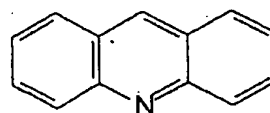
Besonders bevorzugt sind Acridin Farbstoffe

25



30

FAP



mit

R = H und/oder Alkyl, Alkyl-Aryl, C(O)CH₂Cl, C(O)Alkyl; R,R = N-Aryl

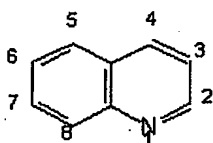
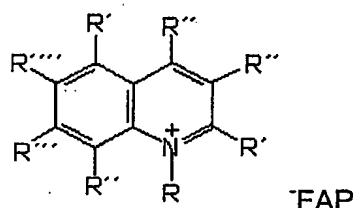
R' = H oder Alkyl, Alkenyl, Alkynil, Aryl, Heteryl. Alkyl-Aryl, Alkyl C(O)OH, Alkyl-C(O)NHArlyl

R'' = H und/oder Alkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, NHC(O)Alkyl, NHC(O)Aryl

R''' = H oder Alkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, Heteryl, SAlkyl, CN

o

Chinolin Farbstoffe



mit

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkyl-Aryl, CH₂C(O)OH, CH₂ C(O)Alkyl

R' = H oder Alkyl, Alkenyl, Alkynil, Aryl, Heteryl. Alkyl-Aryl

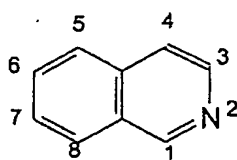
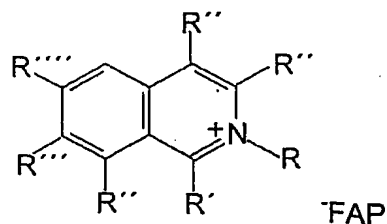
R'' = H und/oder Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkyl-Aryl, OH, OAlkyl, SAlkyl, NH₂, NHAlkyl, NHArlyl, C(O)OH, C(O)OAlkyl, Halogen

R''' = H oder Alkyl, Aryl, Heteryl, OAlkyl, OH, NH₂, NHAlkyl, N(Alkyl)₂, NHC(O)Alkyl, NHC(O)Alkenyl, CN, NO₂, N₃

R'''' = H oder Alkyl, OAlkyl, CN, NO₂

Neben stehende R, R', R'', R''', R'''' könnte miteinander mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

und Iso-Chinolin Farbstoffe



mit

R = Alkyl, Alkenyl, $\text{CH}_2\text{C(O)CH}_3$

R' = H oder Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl, Heteryl, Alkyl-Aryl

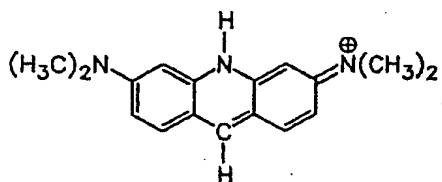
R'' = H und/oder Alkyl, Alkenyl, OAlkyl, NHAalkyl

R''' = H oder Alkyl, Aryl, Heteryl, OAlkyl, OH, NH_2 , NHAalkyl,
N(Alkyl) $_2$, NHC(O)Alkyl , NHC(O)Alkenyl , CN, NO_2 , N_3

R'''' = H oder Alkyl, OAlkyl, CN, NO_2

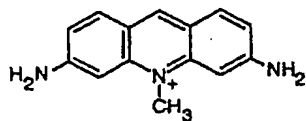
R und/oder R'' in der Position 3 und 4 können einen Cycl bilden

wie z.B.



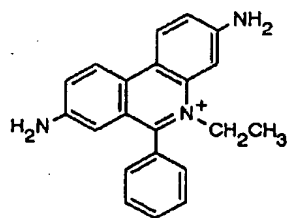
FAP z.B.:

$\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$



FAP z.B.:

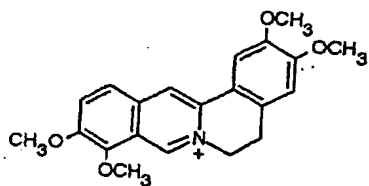
$\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$



FAP z.B.:

$\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

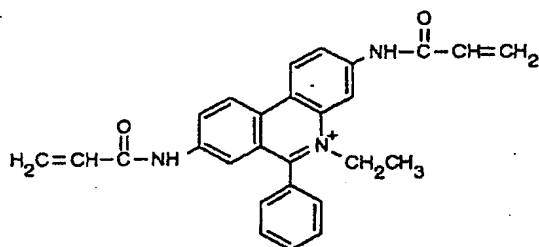
5



FAP z.B.:

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

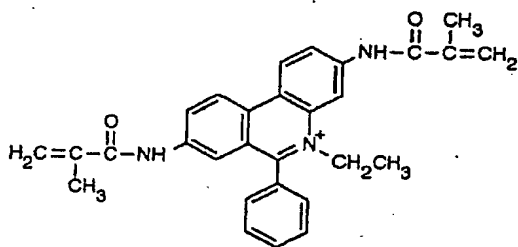
10



FAP z.B.:

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

15

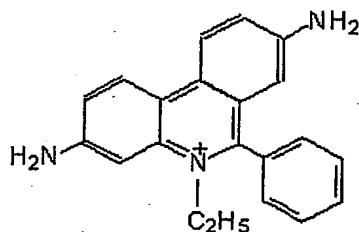


FAP z.B.:

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

20

25



FAP -

FAP z.B.:

 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3, \text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3, \text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, \text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

30

Besonders bevorzugt sind kationische Farbstoffe aus der Gruppe der Azin-, Xanthen-, Cyanin-, Styryl-, Azo-, Diazonium-, Tetrazolium-, Pyrilium-, Thiazin-,

Oxazin-, Triarylmethan-, Diarylmethan-, Acridin-, Chinolin- und Iso-Chinolin-Farbstoffe bei denen die Reste R folgende Bedeutung haben:

- geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit
1-20 C-Atomen, bevorzugt mit 1-12 C-Atomen,
- 5 - geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit
2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen
- geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl mit
2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen
- gesättigtes, teilweise oder vollständig
10 ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, insbesondere Phenyl,
das mit Perfluoralkylgruppen substituiert sein kann,

wobei mehrere R jeweils gleich oder verschieden sein können,

- wobei die R paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander
15 verbunden sein können,

- und wobei ein oder zwei nicht benachbarte und nicht zum Heteroatom α -ständige Kohlenstoffatome des R durch Atome und/oder Atomgruppierungen ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₂O-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'- und -P(O)R'- mit R' = nicht fluoriertes, teilweise oder
20 perfluoriertes C₁- bis C₆-Alkyl, C₃- bis C₇-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, inklusive -C₆F₅, oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus, ersetzt sein können.

- Überraschend wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe besonders stabil sind. Ihre elektrochemische, thermische und
25 Hydrolysestabilität ist deutlich höher, als die herkömmlicher kationischer Farbstoffe mit Cl⁻, Tosylat- oder PF₆-Anionen.

- Außerdem wurde eine verbesserte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln festgestellt. Herkömmliche Farbstoffe wie Safranin O oder Nilblau sind in z.B.
30 in Benzol unlöslich. Die erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe mit FAP-Anion wie Safranin-FAP oder Nilblau-FAP sind dagegen in Benzol löslich.

Herkömmliches Nilblau ist in Dimethylcarbonat unlöslich, das erfindungsgemäße Nilblau-FAP ist dagegen sehr gut löslich.

Es wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe in Systemen auf Lösungsmittelbasis anwendbar sind.

5

Aufgrund der verbesserten Stabilität der erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe eignen sich diese für eine Vielzahl von Anwendungen. Gegenstand der Erfindung ist damit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe, gegebenenfalls zusammen mit Hilfsstoffen, zum

10

Färben von Kunststoffen, Kunststofffasern, Holz, Metallen, Textilien, Pelzen, keramischen Materialien, Gläsern, Folien, im Agrarbereich z.B. bei der Saatguteinfärbung, zur Herstellung von Flexodruckfarben, als

15

Kugelschreiberpasten, als Stempelfarbe und zum Färben von Leder und Papier, in kosmetischen Formulierungen, in der Farbindustrie, in der Biochemie, der Biologie, der Medizin, der Analytik und der Elektronik, in der Mikroskopie und Histochemie z.B. zum Anfärben von Geweben und Bakterien, als Warnfarbe bei giftigen Stoffen z.B. in Treibstoffen oder Reinigungsmitteln, als Sensibilisatoren in der optischen und

20

Elektrophotographie z.B. Cyanin-Farbstoffe, als Lebensmittelfarbstoff, in Tierpflegeprodukten, in Chromatographiematerialien, in Lacken und Beschichtungen, Farben, Druckfarben, im Sicherheitsdruck, kosmetischen Formulierungen, Kontaktlinsen, in Pharmazeutika und als pharmazeutischer Wirkstoff sowie für die Herstellung von Farbpräparationen wie beispielsweise Pearllets, Pasten und Anteigungen sowie von Trockenpräparaten, wie z.B.

25

Pellets, Granulaten, Chips usw., die vorzugsweise in Druckfarben und Lacken verwendet werden. Bei Einsatz der kationischen Farbstoffe in Lacken und Farben sind alle dem Fachmann bekannten Anwendungsbereiche möglich, wie z.B. Pulverlacke, Automobillacke, Druckfarben für den Tief-, Offset-, Sieb- oder Flexodruck sowie für Lacke in Innen- und Außenanwendungen.

30

Spezielle Anwendungsfelder sind zudem in Datenerfassungssystemen, die Reprographie, in Mikrofarbfiltern, in der Photogalvanik, der Lasertechnik und der Photoindustrie. Für die erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe gibt

es außerdem Anwendungsfelder wie CD-R, DVD-R, BluRayDisc, Computer to Plate (CTP), Laser Filter, Laser Marking und Photopolymerisation.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe auch in vorteilhafter Weise mit allen bekannten Pigmenten und anorganischen Farbmitteln gemischt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe. Hierbei werden Verbindungen der allgemeinen Formel



wobei CAT^+ die oben angegebene Bedeutung hat und A^- die Bedeutung Cl^- , Br^- , J^- , BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^- , Sulfat, Tosylat, Hydrosulfat, Triflat, Trifluoracetat, Acetat oder Oxalat hat

mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



umgesetzt werden, wobei FAP^- die oben angegebene Bedeutung hat und E^+ die Bedeutung H^+ , Metall, Alkali- oder Erdalkalimetall hat. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise in wässrigen Lösungen bei Raumtemperatur. E^+ kann aber auch die Bedeutung NR_4^+ , PR_4^+ , Imidazolium, Guanidinium, Uronium, Thiouronium, Pyridinium, Pyrrolidinium oder andere heterocyclische Kationen haben, wobei dann die Umsetzung vorzugsweise in organischen Lösungsmitteln erfolgt, in denen ein Salz schwerer löslich ist, wie z.B.: Methylenchlorid.

Die erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe können mit geeigneten, dem Fachmann bekannten Zusatzstoffen der jeweiligen Anwendung zugeführt werden. Zum Färben von Geweben, Gewirken und Gestricken werden Farbstoffe in Suspensionen mit Zusätzen wie Färbereihilfsmitteln (Farbstofflösungs-, -dispergier-, -fixier- und -reduktionsmittel, Netzmittel, Färbebeschleuniger usw.), Salzen, Alkalien oder Säuren verwendet.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

5

10

15

20

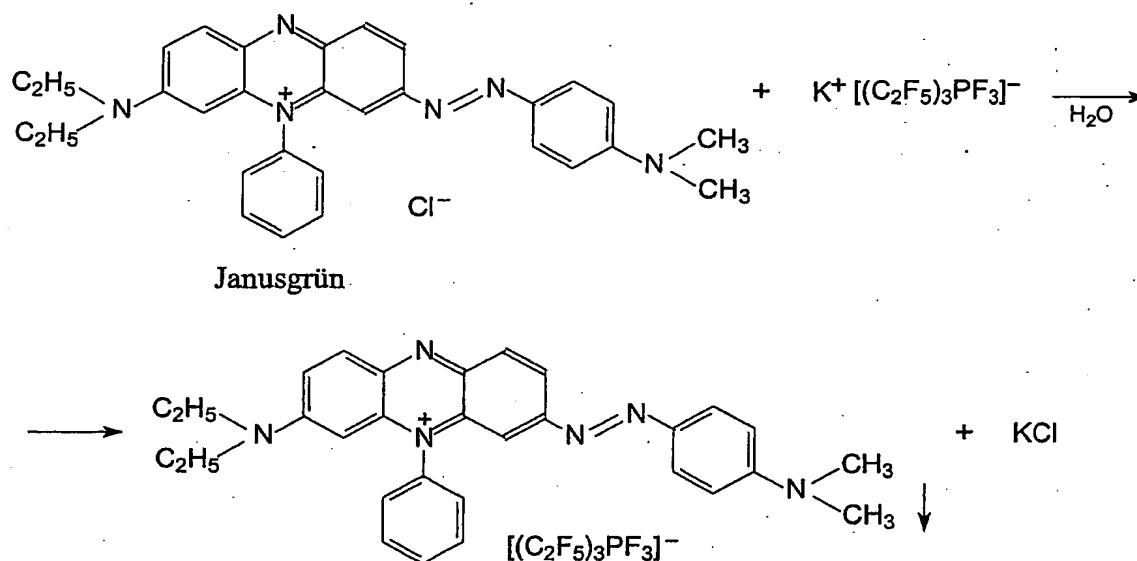
25

30

Beispiele

Beispiel 1:

5 Herstellung eines Azinfarbstoffes aus Janusgrün



20 0,347 g (0,679 mmol) des Farbstoffes Janusgrün werden in 100 cm³ Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu der Lösung 0,380 g (0,7853 mmol) Kaliumtris(pentafluorethyl)trifluorophosphat, $K[(C_2F_5)_3PF_3]$, in 3 cm³ Wasser unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 5 min weitergerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 20 cm³ Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. 0,481 g Janusgrün mit FAP-Anion werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 77 %.

25

Das Material wird mittels ¹H- und ¹⁹F-NMR und ³¹P Spektren analysiert.

30 ¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; Solvent: CD₃CN) : -43.54 d,m (PF), -79.63 m (CF₃), -81.32 m (2CF₃), -86.98 d,m (PF₂), -115.02 dm (CF₂) -115.62 dm (2CF₂); ¹J_{P,F} = 889 Hz, ¹J_{P,F} = 902 Hz, ²J_{P,F} = 86 Hz, ²J_{P,F} = 98 Hz.

¹H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD₃CN) : 1.01 m (CH₃), 1.27 m (CH₃), 3.06 m (2CH₃), 3.32 m (CH₂), 3.67 m (CH₂), 5.68 d (1H), 6.62 s (1H), 6.65 s

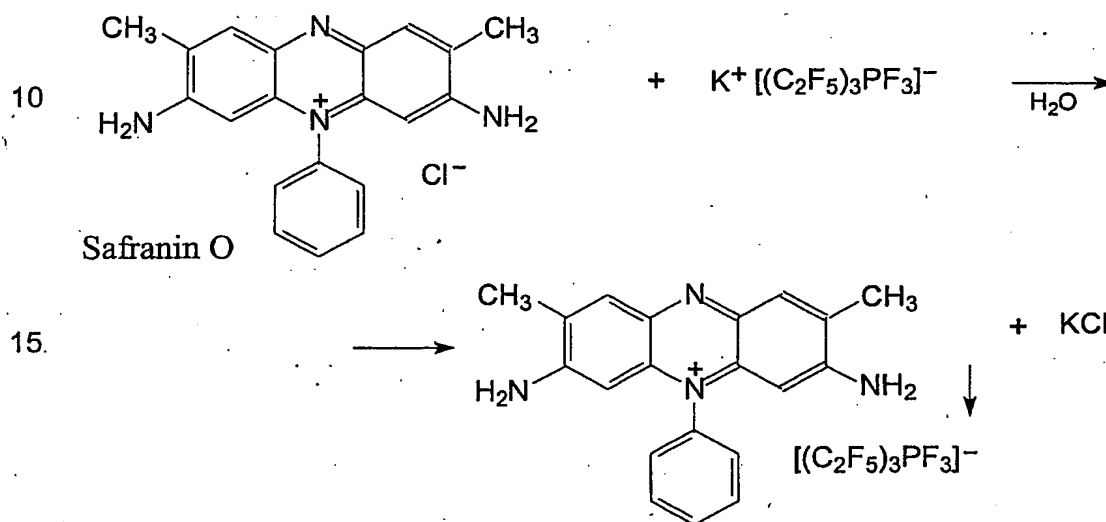
(1H), 7.08 d (1H), 7.50-7.66 m (5H), 7.85-7.98 m (5H), 8.15 d (1H) ; $J_{H,H} = 2.5$ Hz ; $J_{H,H} = 1.8$ Hz ; $J_{H,H} = 9.0$ Hz.

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; Solvent: CD_3CN) : -148.6 q,m.

5

Beispiel 2

Herstellung eines Azinfarbstoffes aus Safranin O



- 20 0,513 g (1,46 mmol) des Farbstoffes Safranin O werden in 100 cm³ Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu der Lösung 0,780 g (1,61 mmol) Kaliumtris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ in 5 cm³ Wasser unter Rühren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 20 cm³ Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. 1,019 g
- 25 Safranin O mit FAP-Anion werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 91,8 %.

Das Material wird mittels ^1H - und ^{19}F -NMR und ^{31}P Spektren analysiert.

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; Solvent: CD_3CN) : -43.55 d,m (PF), -79.67 m (CF_3), -81.35 m (2CF_3), -87.03 d,m (PF_2), -115.07 dm (CF_2) -115.68 dm (2CF_2); $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 890$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 902$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 85$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 98$ Hz.

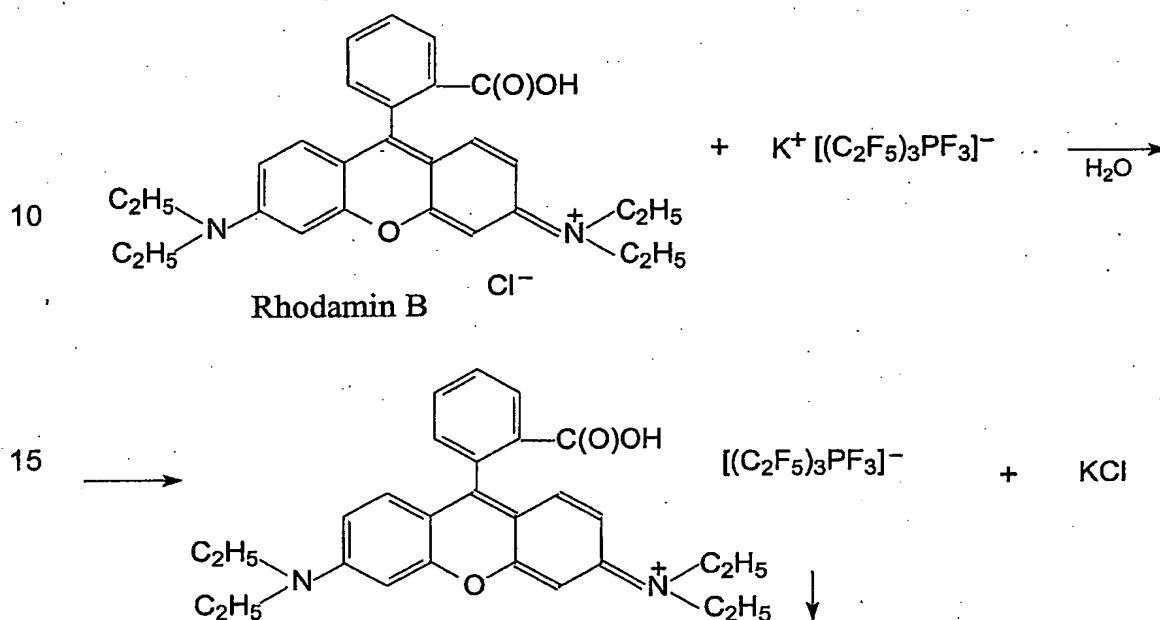
30

^1H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD_3CN) : 2.30 br.s (2CH_3), 6.00-6.08 br.s (2NH_2), 7.48-7.55 m (2H), 7.75-7.78 m (2H), 7.83-7.91 m (5H).

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; Solvent: CD_3CN) : -148.6 q,m.

Beispiel 3

5. Herstellung eines Xanthen-Farbstoffes aus Rhodamin B



0,462 g (0,964 mmol) des Farbstoffes Rhodamin B werden in 100 cm³ Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu der Lösung 0,502 g (1,037 mmol) Kaliumtris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ in 3 cm³ Wasser unter Rühren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 20 cm³ Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. 0,600 g Rhodamin B mit FAP-Anion werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 70 %.

Das Material wird mittels ^1H - und ^{19}F -NMR und ^{31}P Spektren analysiert.

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; Solvent: CD_3CN) : -43.58 d,m (PF), -79.64 m (CF₃), -81.34 m (2CF₃), -86.98 d,m (PF₂), -115.03 dm (CF₂) -115.64 dm (2CF₂); $^1\text{J}_{\text{P,F}}$ = 890 Hz, $^1\text{J}_{\text{P,F}}$ = 902 Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}}$ = 85 Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}}$ = 98 Hz.

^1H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD_3CN) : 1.28 t (4 CH_3), 3.64 q (4 CH_2), 6.85 s (1H), 6.86 s (1H), 6.93 d, 6.96 d (2H; A,B), 7.07 s, 7.11 (2H; A,B), 7.39 d,d (1H), 7.77-7.90 m (2H), 8.32 d,d (1H); $^3J_{\text{H,H}} = 7.1 \text{ Hz}$, $J_{\text{H,H}} = 2.5 \text{ Hz}$, $J_{\text{H,H}} = 1.5 \text{ Hz}$, $J_{\text{H,H}} = 7.4 \text{ Hz}$, $J_{\text{H,H}} = 9.2 \text{ Hz}$

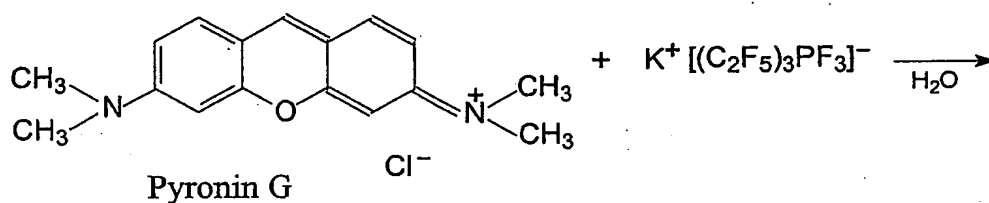
5

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; Solvent: CD_3CN) : -148.4 q,m.

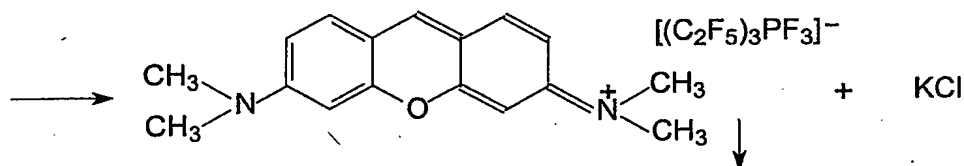
Beispiel 4

10

Herstellung eines Xanthen-Farbstoffes aus Pyronin G



15



20

0,356 g (1,176 mmol) des Farbstoffes Pyronin G werden in 100 cm^3 Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu der Lösung 0,602 g (1,243 mmol) Kaliumtris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ in 5 cm^3 Wasser unter Rühren zugegeben. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 20 cm^3 Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. 0,655 g Pyronin G mit FAP-Anion werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 78,2 %.

25

Das Material wird mittels ^1H - und ^{19}F -NMR und ^{31}P Spektren analysiert.

30

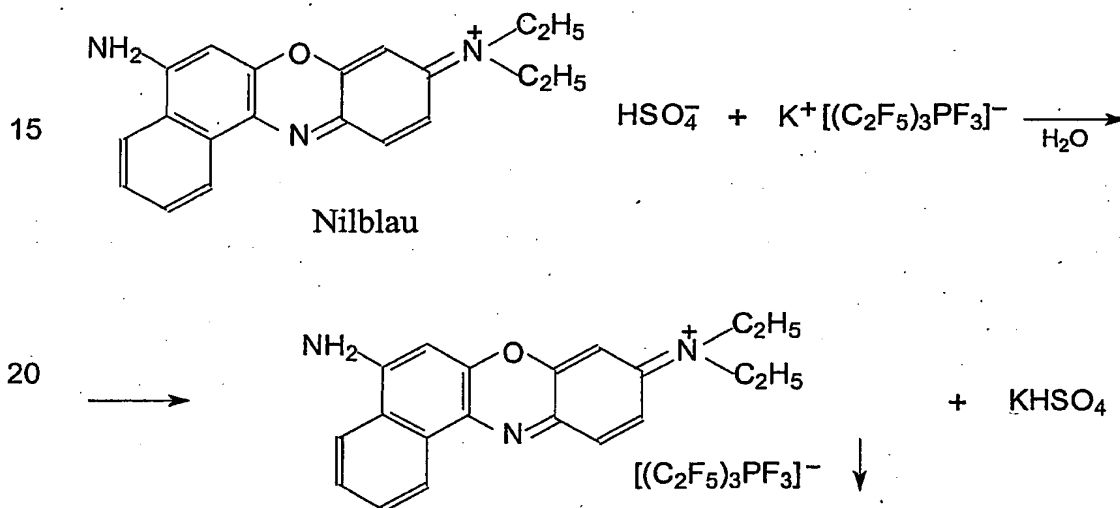
^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; Solvent: CD_3CN) : -43.56 d,m (PF), -79.62 m (CF_3), -81.31 m (2CF_3), -86.96 d,m (PF_2), -115.02 dm (CF_2) -115.63 dm (2CF_2); $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 891$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 904$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 85$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 98$ Hz.

^1H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD_3CN) : 3.25 s (4CH_3), 6.69 s (1H), 6.70 s (1H), 7.03 d, 7.06 d (2H; A,B), 7.67 s, 7.70 (2H; A,B), 8.38 br.s (1H); $\text{J}_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, $\text{J}_{\text{H,H}} = 9.3$ Hz.

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; Solvent: CD_3CN) : -148.6 q,m.

10 Beispiel 5

Herstellung eines Oxazin-Farbstoffes aus Nilblau



25 0,511 g (1,23 mmol) des Farbstoffes Nilblau Hydrogensulfat werden in 100 cm^3 Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu der Lösung 0,725 g (1,50 mmol) Kaliumtris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ in 5 cm^3 Wasser unter Rühren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 20 cm^3 Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet.

30 0,832 g Nilblau mit FAP-Anion werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 89,1 %.

Das Material wird mittels ^1H - und ^{19}F -NMR und ^{31}P Spektren analysiert.

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; Solvent: CD_3CN) : -43.57 d,m (PF), -79.65 m (CF_3), -81.33 m (2CF_3), -87.00 d,m (PF₂), -115.05 dm (CF_2) -115.66 dm (2CF_2); $^1J_{\text{P,F}} = 890$ Hz, $^1J_{\text{P,F}} = 903$ Hz, $^2J_{\text{P,F}} = 85$ Hz, $^2J_{\text{P,F}} = 98$ Hz.

5 ^1H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD_3CN) : 1.30 t (2CH_3), 3.62 q (2CH_2), 6.54 s (1H), 6.62 d (1H), 7.10 d,d (1H), 7.50-7.98 m (6H), 8.59 d,d (1H); $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz , $J_{\text{H,H}} = 2.7$ Hz , $J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 9.5$ Hz.

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; Solvent: CD_3CN) : -148.5 q,m.

10

15

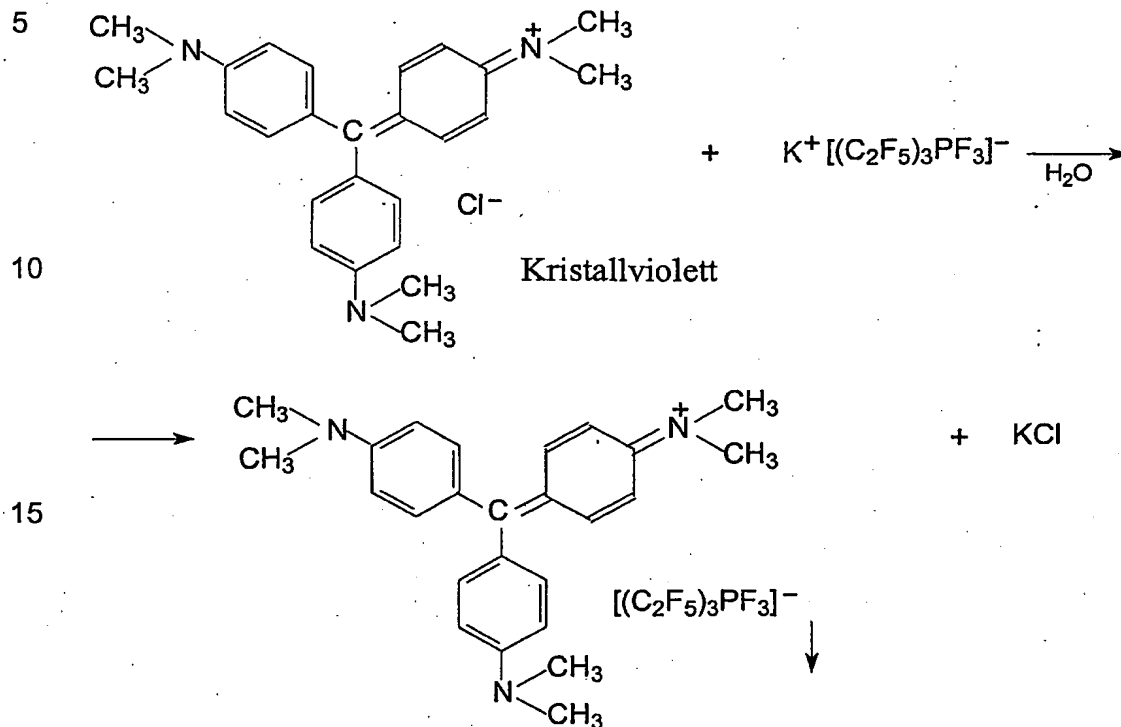
20

25

30

Beispiel 6

Herstellung eines Triphenylmethan-Farbstoffes aus Kristallviolett



0,359 g (0,88 mmol) des Farbstoffes Kristallviolett werden in 100 cm³ Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu der Lösung 0,508 g (1,049 mmol) Kaliumtris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, K[(C₂F₅)₃PF₃] in 5 cm³ Wasser unter Rühren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 20 cm³ Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. 0,559 g Kristallviolett mit FAP-Anion werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 77,7 %.

Das Material wird mittels ¹H- und ¹⁹F-NMR und ³¹P Spektren analysiert.

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; Solvent: CD₃CN) : -43.55 d,m (PF), -79.58 m (CF₃), -81.28 m (2CF₃), -86.92 d,m (PF₂), -115.06 dm (CF₂) -115.57 dm (2CF₂); ¹J_{P,F} = 889 Hz, ¹J_{P,F} = 902 Hz, ²J_{P,F} = 83 Hz, ²J_{P,F} = 98 Hz.

^1H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD_3CN) : 3.20 s (6CH_3), 6.90 d,m ; 7.30 d,m (12H; A,B), $J_{\text{H,H}} = 9.3$ Hz.

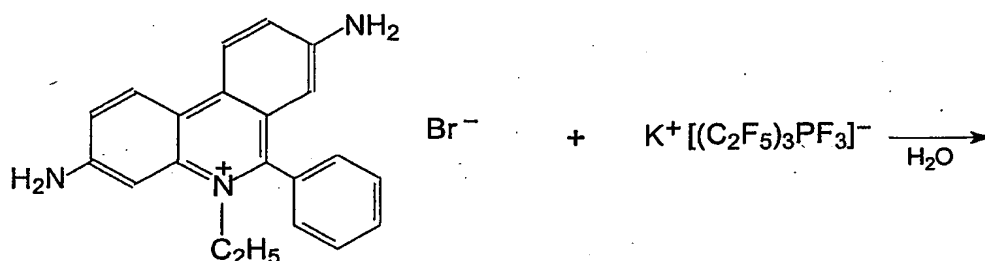
^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; Solvent: CD_3CN) : -148.6 q,m.

5

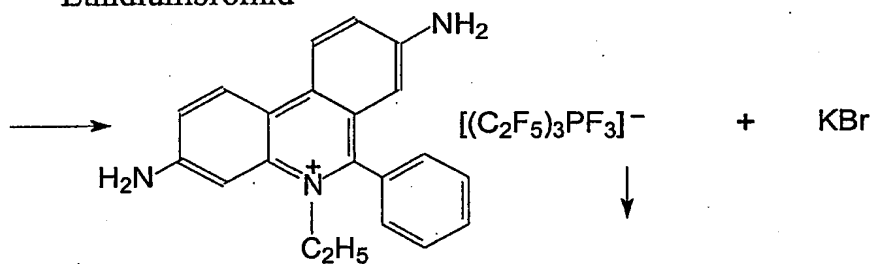
Beispiel 7

Herstellung eines Chinolin-Farbstoffes aus Ethidiumbromid

10



15



20

0,114 g (0,289 mmol) des Farbstoffes Ethidiumbromid werden in 50 cm^3 Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu der Lösung 0,140 g (0,289 mmol) Kaliumtris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ in 2 cm^3 Wasser unter Rühren zugetropft. Die Reaktionsmischung wird mit 50 cm^3 Diethylether extrahiert und das Extrakt 2 x mit 40 cm^3 Wasser gewaschen und mit wasserfreiem MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird abfiltriert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. 0,207 g Ethidium mit FAP-Anion werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 94,5 %.

30

Das Material wird mittels ^1H - und ^{19}F -NMR und ^{31}P Spektren analysiert.

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; Solvent: CD_3CN) : -43.55 d,m (PF), -79.63 m (CF_3), -81.31 m (2CF_3), -87.00 d,m (PF_2), -115.02 dm (CF_2) -115.62 dm (2CF_2); $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 890 \text{ Hz}$, $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 902 \text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 84 \text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 98 \text{ Hz}$.

5

^1H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD_3CN) : 1.46 t (CH_3), 4.55 q (CH_2), 4.4 br. s (2NH_2), 6.45 d (1H), 7.30-7.83 m (8H), 8.42 d (1H), 8.50 d (1H); $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.2 \text{ Hz}$, $\text{J}_{\text{H,H}} = 2.4 \text{ Hz}$, $\text{J}_{\text{H,H}} = 9.3 \text{ Hz}$.

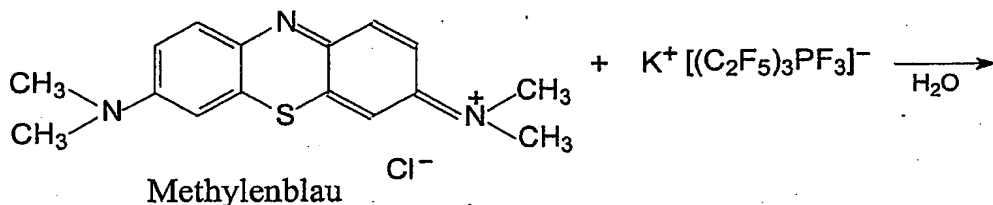
^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; Solvent: CD_3CN) : -148.6 q,m.

10

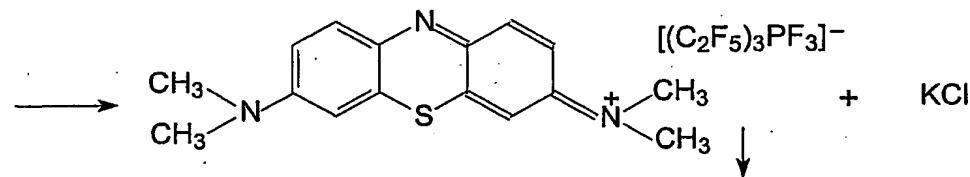
Beispiel 8

Herstellung eines Thiazin-Farbstoffes aus Methylenblau

15



20



- 25 0,210 g (0,657 mmol) des Farbstoffes Methylenblau werden in 50 cm³ Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu der Lösung 0,325 g (0,671 mmol) Kaliumtris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ in 3 cm³ Wasser unter Rühren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 20 cm³ Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet.
- 30 0,432 g Methylenblau mit FAP-Anion werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 90,2 %.

Das Material wird mittels ^1H - und ^{19}F -NMR und ^{31}P Spektren analysiert.

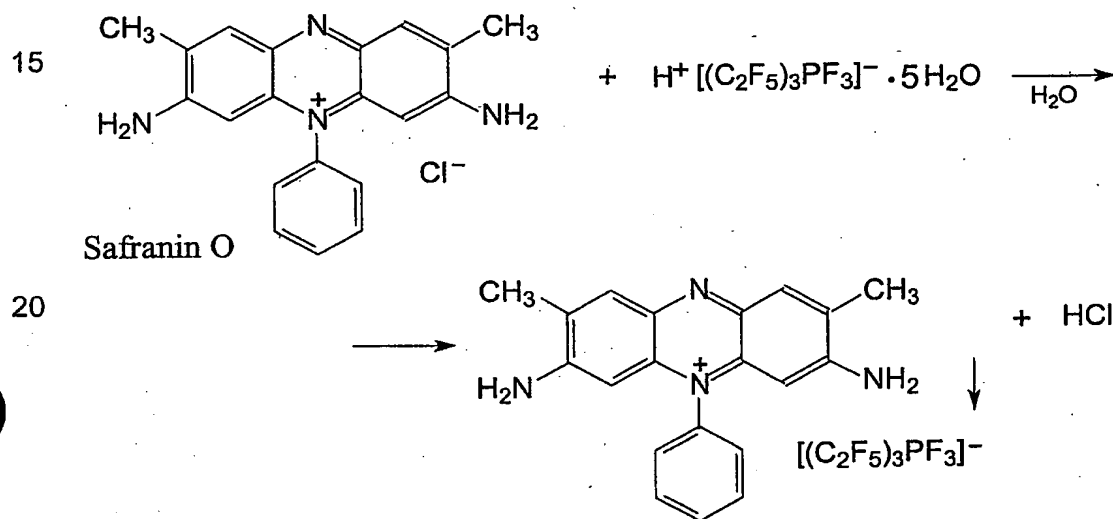
^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; Solvent: CD_3CN) : -43.56 d,m (PF), -79.64 m (CF_3), -81.33 m (2CF_3), -86.98 d,m (PF_2), -115.03 dm (CF_2) -115.65 dm (2CF_2); $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 889 \text{ Hz}$, $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 902 \text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 83 \text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 98 \text{ Hz}$.

^1H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD_3CN) : 3.29 s (4CH_3), 7.10 s (1H), 7.11 s (1H), 7.28 d,d (2H; A,B), 7.80 d (2H; A,B), $J_{\text{H,H}} = 2.3 \text{ Hz}$, $J_{\text{H,H}} = 9.5 \text{ Hz}$.

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; Solvent: CD_3CN) : -148.5 q,m.

Beispiel 9

Herstellung eines Azin-Farbstoffes aus Safranin O



0,250 g (0,712 mmol) des Farbstoffes Safranin O werden in 50 cm^3 Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden zu der Lösung 0,390g (0,727 mmol) Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphorsäure Pentahydrat, $\text{H}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$, in 3 cm^3 Wasser unter Rühren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 20 cm^3 Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet.

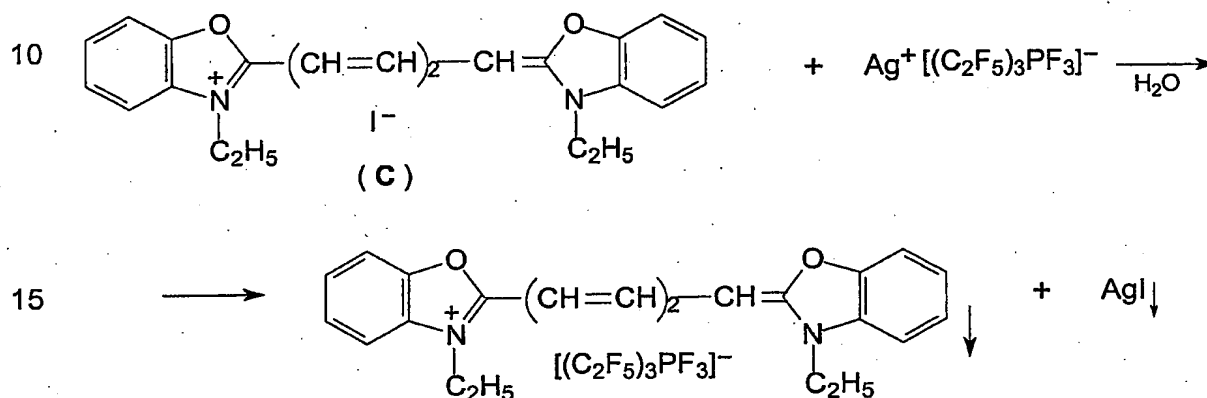
0,490 g Safranin mit FAP-Anion werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 90,6 %.

Das Material wird mittels ^1H - und ^{19}F -NMR und ^{31}P Spektren analysiert und entspricht den in Beispiel 2 angegebenen Daten.

5

Beispiel 10

Herstellung eines Cyanin-Farbstoffes



0,070 g (0,130 mmol) Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphorsäure Pentahydrat, $\text{H}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, werden in 5 cm^3 Wasser mit 0,020 g (0,086 mmol) Silberoxid neutralisiert. Die resultierende Lösung wird zu einer Lösung aus 0,050 g (0,103 mmol) des Cyaninfarbstoffes (C) in 200 cm^3 Wasser unter Rühren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 12 x mit 10 cm^3 Methanol gewaschen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 60°C getrocknet. 0,035 g Cyaninfarbstoff mit FAP-Anion werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 42,2 %.

25

Das Material wird mittels ^1H - und ^{19}F -NMR und ^{31}P Spektren analysiert.

30

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; Solvent: CD_3CN): -43.55 d,m (PF), -79.61 m (CF_3), -81.30 m (2CF_3), -86.98 d,m (PF_2), -115.01 dm (CF_2) -115.61 dm (2CF_2); $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 890 \text{ Hz}$, $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 902 \text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 85 \text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 98 \text{ Hz}$.

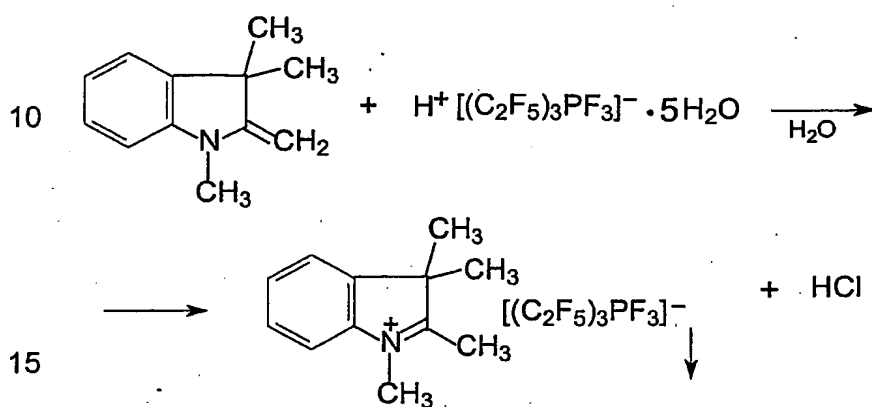
^1H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD_3CN) : 1.40 t (2 CH_3), 4.11 q (2 CH_2), 5.78 d (2H), 6.34 t (1H), 7.29-7.55 m (8H), 7.80 t (1H); $^3J_{\text{H,H}} = 7.2 \text{ Hz}$, $J_{\text{H,H}} = 13.0 \text{ Hz}$.

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; Solvent: CD_3CN) : -148.6 q,m.

5

Beispiel 11

Herstellung von 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium



4,00 g (7,46 mmol) Tris(pentafluorethyl)trifluorosphorsäure Pentahydrat, $\text{H}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$, werden in 15 cm^3 Wasser gelöst. Zu der Lösung werden 1,175 g (6,78 mmol) 2-Methylen-1,3,3-indolin (Fischer-Base) unter Rühren zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x mit 10 cm^3 Wasser gewaschen. Der Rückstand wird 8 Stunden im Vakuum bei 1,3 Pa und Raumtemperatur getrocknet. 4,16 g 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 99 %. Der Schmelzpunkt nach Kristallisation aus Ethanol beträgt 81°C.

25

Das Material wird mittels ^1H - und ^{19}F -NMR und ^{31}P Spektren analysiert.

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; Solvent: CD_3CN) : -43.51 d,m (PF), -79.54 m (CF_3), -81.23 m (2 CF_3), -86.90 d,m (PF_2), -114.88 dm (CF_2) -115.49 dm (2 CF_2); $^1J_{\text{P,F}} = 889 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{P,F}} = 901 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{P,F}} = 87 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{P,F}} = 98 \text{ Hz}$.

30

^1H NMR (Referenz: TMS ; Solvent: CD_3CN) : 1.55 s (2CH_3), 2.69 q (CH_3), 2.69 q (CH_3), 7.61-7.76 m (4H); $J_{\text{H,H}} = 0.7$ Hz.

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; Solvent: CD_3CN) : -148.3 q,m.

5

Die NMR-Spektren werden mit Bruker Avance 300 MHz Spectrometer aufgenommen.

10

Beispiel 12

Löslichkeitsuntersuchungen von Nilblau-FAP

Der in Beispiel 5 hergestellte Farbstoff (Nilblau-FAP) aus Nilblau mit $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3^-$ -Anion wird verschiedenen Lösungsmitteln ausgesetzt.

15

Als Referenz wird der herkömmliche Farbstoff Nilblau mit HSO_4^- -Anion unter gleichen Bedingungen untersucht.

Tabelle 1: Löslichkeit von Nilblau mit HSO_4^- -Anion oder $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3^-$ -Anion

Lösungsmittel	HSO_4^- -Anion	$(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3^-$ -Anion
Ethanol	+++	+++
Aceton	++	+++
Wasser	+++	-
Methylenchlorid	+	+++
Chloroform	+	++
Methanol	+++	+++
Benzol	-	+
Hexan	-	-
Diethylether	++	+++
Acetonitril	++	+++
Tetrahydrofuran	+	+++
Dimethylcarbonat	-	+++

30

Erklärung: - unlöslich, + schwach löslich, ++ gut löslich, +++ sehr gut löslich

Beispiel 13

Beispiel 13

Löslichkeitsuntersuchungen von Safranin-FAP

Der in Beispiel 2 hergestellte Farbstoff (Safranin-FAP) aus Safranin O mit $(C_2F_5)_3PF_3^-$ -Anion wird verschiedenen Lösungsmitteln ausgesetzt.

Als Referenz wird der herkömmliche Farbstoff Safranin O mit Cl^- -Anion unter gleichen Bedingungen untersucht.

Tabelle 2: Löslichkeit von Safranin mit Cl^- -Anion oder $(C_2F_5)_3PF_3^-$ -Anion

Lösungsmittel	Cl^- -Anion	$(C_2F_5)_3PF_3^-$ -Anion
Ethanol	+++	+++
Aceton	++	+++
Wasser	+++	-
Methylenchlorid	++	+++
Chloroform	++	+++
Methanol	+++	+++
Benzol	-	++
Hexan	-	-
Diethylether	-	+++
Acetonitril	++	+++
Tetrahydrofuran	+	+++
Dimethylcarbonat	-	+++

Erklärung: - unlöslich, + schwach löslich, ++ gut löslich, +++ sehr gut löslich

Patentansprüche

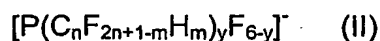
5

1. Kationische Farbstoffe der allgemeinen Formel:



wobei FAP^- der allgemeinen Formel

10



entspricht mit

n: 1-20,

m: 0, 1, 2 oder 3 und

15

y: 1, 2, 3 oder 4 und

CAT^+ ein Kation ist, aus der Gruppe der Xanthene, Azine, Oxazine, Thiazine, Methine, Cyanine, Styryle, Acridine, Iso-Chinoline, Diazene, Diazonium, Tetrazolium, Pyrylium, Thiopyrylium, Di- und Triarylmethane.

20

2. Kationische Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kationen CAT^+ ausgewählt sind aus der Gruppe der Azine, insbesondere der Safranine, Induline und Nigrosine.

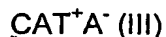
25

3. Kationische Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kationen CAT^+ ausgewählt sind aus der Gruppe der Cyanine, insbesondere der Carbcyanine, Merocyanine, Hemicyanine, Azamethyne, Styryl, Mono- und Polymethine.

30

4. Kationische Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das FAP^- -Anion der allgemeinen Formel (II) vorzugsweise n: 1-12 bedeutet.

5. Verfahren zur Herstellung kationischer Farbstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der allgemeinen Formel



5

wobei CAT^+ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und A^- die Bedeutung Cl^- , Br^- , J^- , BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^- , Sulfat, Hydrosulfat, Triflat, Trifluoracetat, Tosylat, Acetat oder Oxalat hat

10

mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



umgesetzt werden, wobei FAP^- die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und E^+ die Bedeutung H^+ , Metall, Alkalimetall oder Erdalkalimetall, NR_4^+ , PR_4^+ , Imidazolium, Guanidinium, Uronium, Thiouronium, Pyridinium, Pyrrolidinium und andere heterocyclische Kationen hat.

15

6. Verbindungen zur Herstellung von kationischen Farbstoffen gemäß Anspruch 1 ausgewählt aus der Gruppe

20

1,2,3,3-Tetramethyl-indolium-Fluoralkylphosphat

1-Propyl-2,3,3-trimethyl-indolium-Fluoralkylphosphat

1,2,3,3-Tetramethyl-4,5-benzindolium-Fluoralkylphosphat

2-Methyl-3-propyl-benzothiazolium-Fluoralkylphosphat

25

7. Verwendung von kationischen Farbstoffen gemäß Anspruch 1, gegebenenfalls zusammen mit Hilfsstoffen, zum Färben von Kunststoffen und Kunststofffasern, zur Herstellung von Flexodruckfarben, als Kugelschreiberpasten, als Stempelfarbe und zum Färben von Leder und Papier, in kosmetischen Formulierungen, in der Farbindustrie, in der Biochemie, der Biologie, der Medizin, der Analytik und der Elektronik.

30

8. Verwendung von kationischen Farbstoffen gemäß Anspruch 8 in Datenerfassungssystemen, der Reprographie, in Mikrofarbfiltern, in der Photogalvanik, der Lasertechnik und der Photoindustrie.
9. Verwendung von kationischen Farbstoffen gemäß Anspruch 8 in CD-R, DVD-R, BluRayDisc, Computer to Plate, Laser Filter, Laser Marking und Photopolymerisation.

5

10

15

20

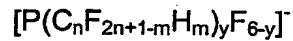
25

30

Zusammenfassung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft kationische Farbstoffe der allgemeinen Formel

 $\text{CAT}^+ \text{FAP}^-$ 10 wobei FAP^- der allgemeinen Formel

entspricht mit

n: 1-20,

15 m: 0, 1, 2 oder 3 und

y: 1, 2, 3 oder 4 und

CAT^+ ein Kation ist, aus der Gruppe der Xanthene, Azine, Oxazine, Thiazine, Methine, Cyanine, Styryle, Acridine, Iso-Chinoline, Diazene, Diazonium, Tetrazolium, Pyrylium, Thiopyrylium, Di- und Triarylmethane und deren

20 Verwendung.

25

30